



# Evolution petrologique des lithospheres en subduction: approche experimentale in situ des transformations mineralogiques et de leurs cinetiques

Jean-Philippe Perrillat

## ► To cite this version:

Jean-Philippe Perrillat. Evolution petrologique des lithospheres en subduction: approche experimentale in situ des transformations mineralogiques et de leurs cinetiques. Géologie appliquée. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005. Français. NNT: . tel-00011301

**HAL Id: tel-00011301**

**<https://theses.hal.science/tel-00011301>**

Submitted on 4 Jan 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE  
Présentée  
devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1  
pour l'obtention  
du DIPLOME DE DOCTORAT  
(arrêté du 25 avril 2002)  
présentée et soutenue publiquement le  
1<sup>er</sup> Juin 2005

par  
Mr Jean-Philippe PERRILLAT

TITRE :

Evolution pétrologique des lithosphères en subduction:  
Approche expérimentale *in situ* des transformations minéralogiques  
et de leurs cinétiques

Directeur de thèse :  
Pr. Isabelle DANIEL

JURY

<i>Rapporteur</i>	M. Denis ANDRAULT	Université Paris VII
<i>Rapporteur</i>	M. Peter ULMER	ETH Zurich
<i>Examineur</i>	M. Francis ALBAREDE	Ecole Normale Supérieure de Lyon
<i>Examineur</i>	M. Jay BASS	University of Illinois
<i>Examineur</i>	M. Olivier JAOUL	Université de Toulouse
<i>Directeur</i>	M. Isabelle DANIEL	Université Claude Bernard Lyon1



## UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

### Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Présidente du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur D. DEBOUZIE

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur R. GARRONE

M. le Professeur G. ANNAT

M. J.P. BONHOTAL

## SECTEUR SANTE

### Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Département de Production et Réalisation Assistance Conseil en Technologie pour l'Education

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Directeur : M. le Professeur L. COLLET

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

Directrice : Mme. le Professeur M. HEYDE

## SECTEUR SCIENCES

### Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF

Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS





## Remerciements

La soutenance passée, voici le temps de remercier tous ceux qui ont partagé ce bout de chemin avec moi, et grâce à qui je ne garde que de bons souvenirs de ces années de thèse. J'en remercie en premier lieu Isabelle Daniel qui a su stimuler dès le DEA mon intérêt pour la minéralogie et la pétrologie expérimentale. Je la remercie de m'avoir transmis son savoir faire expérimental et analytique, ainsi que sa rigueur scientifique. Je lui suis reconnaissant de m'avoir donné tous les moyens d'avancer, d'avoir encouragé les collaborations et les expériences diverses. Cela m'a permis de m'épanouir, et d'obtenir un vrai bien être dans mon travail. J'espère vivement que notre collaboration se poursuivra dans le futur.

Ensuite je dois remercier Angèle Ricolleau, mon "équipière", sans qui les travaux sur la pétrologie des basaltes en subduction ne seraient pas aussi aboutis. Nous avons travaillé conjointement lors des expériences à l'ESRF et pour le traitement des (centaines) de spectres de diffraction X; et ce fût un grand plaisir. J'ai également apprécié nos discussions scientifiques. Je tiens aussi à la remercier pour son accueil chaleureux lors de mes séjours à Paris destinés à la préparation des expériences (quand tu veux on retrouve des noms pour de nouveaux chargements!...). Lors de ces expériences, j'ai aussi grandement profité de l'expertise de Guillaume Fiquet sur les techniques de chauffage laser et de (très) haute pression. Je n'oublierai pas non plus, Mohamed Mezouar, Wilson Crichton et Nicolas Guignot de l'ESRF qui se sont dévoués pour nous fournir les meilleures conditions de travail.

Je tiens aussi à remercier les multiples collaborations dont ce travail a pu bénéficier. J'ai eu l'occasion et la chance de travailler avec Kenneth Koga sur la cinétique de déshydratation des serpentines. Ses astuces expérimentales et ses conseils sur le traitement des données cinétiques m'ont été d'une grande aide. Je suis également reconnaissant à Ahmed El Goresy, Smail Moustefaoui et Peter Hoppe de m'avoir ouvert les portes du Max Planck Institut pour réaliser des analyses nanoSIMS sur mes échantillons de pétrologie expérimentale. Même si ces travaux ne sont encore que préliminaires, je ne doute pas qu'ils apporteront prochainement des résultats intéressants.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué à ce travail: Jean-Marc Lardeaux qui m'a initié au métamorphisme de ultra-haute pression; Karel Schulmann pour m'avoir fait découvrir les éclogites de Bohême; Alfonso San Miguel, Pierre Toulemonde et Alexandre Merlen lors de l'installation de la presse Paris-Edimbourg; Hervé Cardon, Gilles Montagnac, Yann Le Godec, Jean-Paul Itié, Franck Vittoz, Paul Capiez, Philippe Grandjean, Marcel Bohn et Michèle Clermont pour leur soutien technique; Pascal Allemand et Christophe Delacourt pour leurs conseils avisés en programmation IDL, Jan Matas pour ses conseils "thermodynamiques"; Ondrej Sramek pour son expertise physique, Carmen Sanchez pour ses conseils techniques de "grande sœur"; Stéphane Guillot et Simon Sheppard pour nos discussions sur les serpentines; et enfin Francis Albarède pour son aide dans l'analyse et l'interprétation des données nanoSIMS.

Ma reconnaissance va aussi aux membres du jury: Denis Andrault, Peter Ulmer, Francis Albarède, Jay Bass et Olivier Jaoul, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Au cours de ma thèse, j'ai eu la chance et le plaisir d'être moniteur puis ATER. Ces premiers pas d'enseignants ont été très agréables grâce au soutien des équipes enseignantes de l'UCBLyon1 et de l'ENS Lyon. Je tiens à saluer également les étudiants que j'ai côtoyé en cours ou sur le terrain.

J'en arrive maintenant aux membres du laboratoire de Sciences de la Terre grâce à qui règne une bonne ambiance de travail, et sans lesquels mes journées auraient été beaucoup moins animées. Merci à tous pour votre bonne humeur et votre disponibilité, et en particulier à Marie-Paule, Philippe, Cathy, Estelle, Aude, Audrey, Caroline, Cécile, Bérangère, Arnaud x2, Bruno, Pierre x2, Mathieu x2, Nico x2, Guillaume, Nadège, Schwartz, Gwelt, Joseph, David, Anne-Line, Lenka, Célia, Romain, Loïc, Ondrej, Anne, Isabelle, Guigui, Fabien, Véro, Yanick, Christophe, Pascal, Hervé ... (dans le désordre).

Pour terminer je remercie ma famille qui m'a donné l'énergie de faire ce que j'aime, et mes amis de longues dates (la Classe 98 et les "géobuses") qui ont bien occupés mes week-ends. Enfin, merci à toi Lucie pour ta patience et ton grand cœur.

Voilà, vous pouvez tourner la page et commencer une lecture un peu plus sérieuse. Pour ceux qui s'en tiennent aux remerciements, vous pouvez retourner à vos activités...

# Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre 1. Structure et fonctionnement d'une zone de subduction.....</b>	<b>9</b>
1.1 Les structures superficielles (0-20 km).....	11
1.2 Signature sismique .....	12
1.3 Signature thermique.....	15
1.4 Signature métamorphique .....	16
1.5 Signature magmatique .....	18
1.6 Recyclage de la lithosphère océanique et convection .....	19
Bibliographie .....	21
<b>Chapitre 2. Techniques expérimentales .....</b>	<b>25</b>
2.1 Les dispositifs de haute pression – haute température .....	27
2.1.1 La cellule à enclumes de diamant .....	27
2.1.2 La presse "gros volume" Paris-Edimbourg .....	33
2.2 La diffraction de rayons X <i>in situ</i> source synchrotron .....	37
2.2.1 Principe .....	37
2.2.2 La diffraction X en dispersion d'énergie .....	38
2.2.3 La diffraction X en dispersion d'angles .....	39
2.2.4 Acquisition de données résolues en temps .....	41
2.3 Analyse chimique par sonde ionique nanoSIMS .....	42
2.3.1 Principe et appareillage .....	43
2.3.2 Procédure analytique .....	47
Bibliographie .....	50
<b>Chapitre 3. Traitement des données .....</b>	<b>53</b>
3.1 Traitement des données de diffraction X .....	55
3.1.1 Identification des phases .....	55
3.1.2 Volume des phases .....	57
3.1.3 Proportion de phases par raffinement Rietveld .....	57
3.2 Analyse des données cinétiques de diffraction X .....	58
3.2.1 Construction des diagrammes d'avancement de réaction $\xi(t)$ .....	58

3.2.2	Théorie cinétique de la nucléation et de la croissance .....	60
3.2.3	Détermination des mécanismes de réaction .....	63
3.2.4	Vitesses de croissance .....	65
3.2.5	Extrapolation des données cinétiques .....	65
3.2.6	Facteurs influant sur la cinétique des réactions .....	68
3.3	Développement de l'analyse nanoSIMS aux échantillons de pétrologie expérimentale .....	69
3.3.1	Description des échantillons analysés .....	69
3.3.2	Les cartographies ioniques .....	71
3.3.3	De la cartographie ionique à l'analyse quantitative .....	74
3.3.4	Comparaison des analyses ioniques et électroniques .....	79
3.3.5	Perspectives .....	84
	Bibliographie .....	85

## **Chapitre 4. Cinétique de la transition coesite-quartz et exhumation des roches de ultra-haute pression .....87**

4.1	Découverte du métamorphisme de ultra-haute pression (UHP) .....	89
4.2	Les chemins Pression-Temperature-temps .....	90
4.3	La cinétique des réactions de rétrogenèse .....	91
4.4	Kinetics of the coesite-quartz transition: Application to the exhumation of ultrahigh-pressure rocks .....	92
4.4.1	Introduction .....	94
4.4.2	Experimental and analytical methods .....	95
4.4.3	Analysis of the kinetic data .....	101
4.4.4	Application of the kinetic results to natural examples .....	110
4.5	Conclusion .....	118
	Bibliographie .....	120

## **Chapitre 5. Cinétique de déshydratation de l'antigorite et sismicité intermédiaire ....125**

5.1	Les zones à double plans de sismicité .....	127
5.2	Origine de la sismicité intermédiaire .....	127
5.3	Séismicité et déshydratation des serpentines .....	130
5.4	Kinetics of antigorite dehydration: a real-time X-ray diffraction study .....	132
5.4.1	Introduction .....	134

5.4.2	Experimental methods .....	135
5.4.3	Results .....	138
5.4.4	Antigorite dehydration rates and subduction zone seismicity .....	148
5.5	Conclusions .....	152
	Bibliographie .....	154

## **Chapitre 6. Pétrologie de la croûte océanique aux conditions du sommet du manteau inférieur .....**

6.1	Devenir des plaques lithosphériques dans le manteau profond .....	163
6.1.1	Les contraintes géophysiques, géochimiques et géodynamiques .....	163
6.1.2	Les apports de la pétrologie .....	168
6.1.3	Pétrologie et densité des MORB dans le manteau inférieur .....	171
6.2	Phase transformations of subducted basaltic crust in the upmost lower mantle ....	174
6.2.1	Introduction .....	175
6.2.2	Experimental details .....	176
6.2.3	Results and discussion .....	179
6.3	Conclusion .....	188
	Bibliographie .....	190

## **Conclusion générale et perspectives .....**

197



## Résumé

L'évolution d'une zone de subduction est reliée aux transformations pétrologiques de la plaque plongeante et à leurs cinétiques. Plusieurs exemples illustrant cette relation ont été étudiés expérimentalement, à l'aide des techniques de HP-HT (presse large volume, cellule à enclumes de diamant chauffage laser) et de la diffraction de rayons X *in situ* source synchrotron. (i) La vitesse de transformation de la coésite vers son polymorphe de basse pression, le quartz, a été déterminée. Cette cinétique de rétro-morphose permet de discuter les modalités de préservation de la coésite lors de son retour vers la surface, et par là les processus tectoniques à l'origine de l'exhumation des roches de ultra-haute pression. L'utilisation du taux de rétro-morphose de coésites naturelles pour la modélisation des chemins P-T-t d'exhumation est discutée. (ii) La déstabilisation de l'antigorite (serpentine), dans des conditions de faible activité d'H<sub>2</sub>O, libère des fluides à une vitesse de  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$  m<sup>3</sup><sub>fluide</sub>·m<sup>-3</sup><sub>roche</sub>·s<sup>-1</sup>. Ces taux de production de fluides seraient susceptibles d'occasionner une augmentation de la pression de fluides et une hydrofracture de la matrice rocheuse. La déshydratation de l'antigorite pourrait ainsi expliquer la sismicité du plan inférieur des zones à doubles plans de Bénioff. (iii) L'assemblage minéralogique d'un basalte de ride médio-océanique (MORB) dans le manteau inférieur est constitué majoritairement de Mg-pérovskite, Ca-pérovskite et stishovite. De 800 à 1150 km de profondeur, deux phases alumineuses sont présentes, l'une de structure calcium ferrite et l'autre nommée "new aluminum phase" (NAL), et représentent 20% pds de l'assemblage. A ~1200 km, la phase NAL disparaît alors que toutes les autres phases restent stables jusqu'à 1400 km au moins. De 800 à 1400 km, la densité de la croûte océanique à l'équilibre thermique est plus élevée que celle du manteau environnant. En outre, la disparition de la NAL conduit à un saut de densité de +1% qui pourrait être responsable de réflecteurs sismiques profonds observés dans les zones de subduction péri-Pacifique. (iv) Enfin, des investigations sur l'analyse chimique à l'échelle sub-micronique d'échantillons de pétrologie expérimentale par sonde ionique nanoSIMS sont présentées.





## Abstract

The evolution of a subduction zone is intimately linked with the petrological reactions in the subducting plate and their kinetics. Several examples showing this relation have been experimentally investigated using HP-HT devices (large volume press, diamond anvil cell) and synchrotron *in situ* X-ray diffraction. (i) The transformation rates of coesite into its low-pressure polymorph, quartz, have been determined. These kinetic data are used to discuss the preservation of coesite during its ascent to the Earth's surface, and the tectonic processes related to the exhumation of ultra-high pressure rocks. The use of the percentage of retrogression of natural coesite inclusions to constrain P-T-t paths is examined. (ii) The breakdown of antigorite under low  $H_2O$  activity conditions results in a fluid discharge rate of the order of  $3 \cdot 10^{-6}$  to  $3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3_{\text{fluid}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{rock}} \cdot \text{s}^{-1}$ . This is faster than the viscous relaxation of serpentinites, and could lead to brittle failure or weakening of pre-existing faults. The dehydration of antigorite could thus provide an explanation for the seismicity in the lower plane of double seismic zones. (iii) The petrological assemblage of a mid ocean ridge basalt (MORB) under lower mantle conditions consists mostly of Mg-rich perovskite, Ca-rich perovskite and stishovite. Between 800 and 1150 km, two Al-rich phases occur, the Ca-ferrite type and the new aluminum-rich phase (NAL), and represent 20 wt% of the assemblage. At 1200 km approximately, the NAL phase disappears whereas all other phases are stable up to 1400 km depth. From 800 to 1400 km, the density of a thermally equilibrated oceanic crust is higher than that of the surrounding mantle. Moreover, the NAL disappearance triggers a 1% density rise, increasing the dragging effect of the oceanic crust in the uppermost lower mantle. This petrological change might be related to the seismic heterogeneities detected at ~1200 km depth beneath Pacific subduction zones. (iv) Finally, investigations on the chemical analysis of experimental samples, at a sub-micron scale, using a nano-SIMS ion probe are presented.



## Introduction



Une grande partie de l'activité géologique de la Terre est située au niveau des zones de subduction. Le volcanisme de subduction est à l'origine des deux tiers des volcans actifs émergés. La "ceinture de feu" péri-Pacifique, par exemple, concentre à elle seule les deux tiers des édifices volcaniques (aériens) terrestres. Ce volcanisme donne lieu à de fréquentes éruptions, violentes et meurtrières (Mt S<sup>t</sup> Helens, 1980; Nevado del Ruiz, 1985; Pinatubo, 1991, etc...). Les séismes historiques de plus haute magnitude connue ( $M = 9,5$  Chili 1960;  $M = 9,2$  Alaska 1964,  $M=9,0$  Sumatra 2004) se sont produits au niveau de zones de subduction. La sismicité des zones de subduction libère 80% de l'énergie sismique totale. Du fait des différences altimétriques entre les fosses océaniques (–10 000 m) et les chaînes d'arc (2000-6000 m), les zones de subduction sont caractérisées par des évolutions géomorphologiques rapides, à l'origine de risques gravitaires. L'impact sur les populations de cette intense activité géologique est d'autant plus marqué que ces zones sont en général peuplées, du fait de leur position côtière. Ce contexte géologique a de fait motivé de nombreuses études destinées à définir le cadre géodynamique de la subduction, et élucider les processus géophysiques et géochimiques mis en jeu.

Dans le cadre général de la tectonique des plaques, les zones de subduction correspondent aux branches froides descendantes de la convection mantellique, où la lithosphère océanique, formée aux dorsales, retourne dans le manteau terrestre. Ce recyclage de la croûte océanique constitue un cycle chimique majeur qui permet un transfert des éléments chimiques depuis les enveloppes superficielles vers la Terre interne. Les modèles géologiques de la subduction ont donc un impact non seulement sur la compréhension des phénomènes de surface et sub-surface (sismicité, magmatisme...) mais aussi sur les problèmes centraux de la structure, la chimie, la dynamique et l'histoire de la Terre. L'état actuel des connaissances sur la structure et le fonctionnement d'une zone de subduction est synthétisé dans le Chapitre 1 de ce mémoire.

L'évolution pétrologique des matériaux lithosphériques lors de leur enfouissement, sous l'effet de l'accroissement des conditions de pression (P) et température (T), *i.e.* le métamorphisme, joue un rôle crucial dans l'évolution d'une zone de subduction. Par exemple, les transformations de phases de la croûte océanique contrôlent son profil de densité; la

déshydratation des minéraux hydratés tels que les serpentines libère des fluides qui jouent un rôle important dans le genèse du magmatisme et de la sismicité; pour ne citer que des sujets abordés dans ce travail de thèse.

Pour étudier ces relations une démarche expérimentale a été suivie, consistant en la synthèse d'échantillons aux conditions P-T de la subduction et leur caractérisation pétrologique. Les techniques de synthèses minérales sous hautes pression et température sont présentées dans le Chapitre 2. L'analyse pétrologique vise à déterminer la structure et la chimie des phases minérales, ainsi que leurs proportions respectives. Compte tenu de la taille réduite des grains minéraux synthétisés, des méthodes de caractérisation microscopique ont dû être employées. Il s'agit de la diffraction de rayons X *in situ* (source synchrotron) pour la détermination des structures cristallines. L'acquisition et le traitement de ces données sont présentées respectivement dans les Chapitres 2 & 3. Pour l'analyse chimique, afin de compléter les méthodes conventionnelles de microsonde électronique et microscopie électronique à transmission, un travail de développement concernant l'analyse par sonde ionique de type nanoSIMS a été réalisé. La sonde Cameca® nanoSIMS 50 est présentée dans le Chapitre 2. Le traitement des cartographies ioniques et les résultats préliminaires de ces analyses sur des assemblages de pétrologie expérimentale sont présentés dans le Chapitre 3. Enfin, pour apporter une contrainte temporelle sur les transitions de phase, la cinétique des réactions métamorphiques a également été explorée par diffraction des rayons X résolue en temps. Le passage des données d'avancement de réaction vers une loi cinétique est détaillé dans le Chapitre 3.

Cette approche a été employée sur diverses problématiques liées à la subduction. L'exhumation des roches de Ultra-Haute Pression (UHP) en contexte de subduction-collision a été abordée au travers de l'étude cinétique de la transition coesite-quartz (Chapitre 4). Le Chapitre 5 présente la cinétique de déshydratation de l'antigorite et ses implications sur la sismicité des zones de subduction. La composition minéralogique et la densité d'un MORB (Mid Ocean Ridge Basalt) aux conditions de la zone de transition et du manteau inférieur sont exposées dans le Chapitre 6, et apportent de nouvelles contraintes sur le devenir des plaques en subduction, et les phases de stockage de l'aluminium et des éléments alcalins.

# Chapitre 1

## Structure et fonctionnement d'une zone de subduction

### Sommaire

---

- 1.1 Structures superficielles (0-20 km)
  - 1.2 Signature sismique
  - 1.3 Signature thermique
  - 1.4 Signature métamorphique
  - 1.5 Signature magmatique
  - 1.6 Recyclage de la lithosphère océanique et convection
-





Phénomène complémentaire de l'accrétion océanique aux dorsales, la subduction conduit à la résorption de lithosphère océanique au sein du manteau terrestre. Ce plongement d'une lithosphère océanique sous une autre lithosphère (continentale ou océanique), se manifeste en surface par une activité sismique et magmatique intense, localisée à la "frontière" entre les deux plaques. Cette activité géologique résulte d'une grande variété de processus géophysiques et géochimiques en profondeur; de sorte que les zones de subduction sont de véritables "laboratoires naturels" par lesquels la dynamique et l'évolution de la Terre peuvent être étudiées.

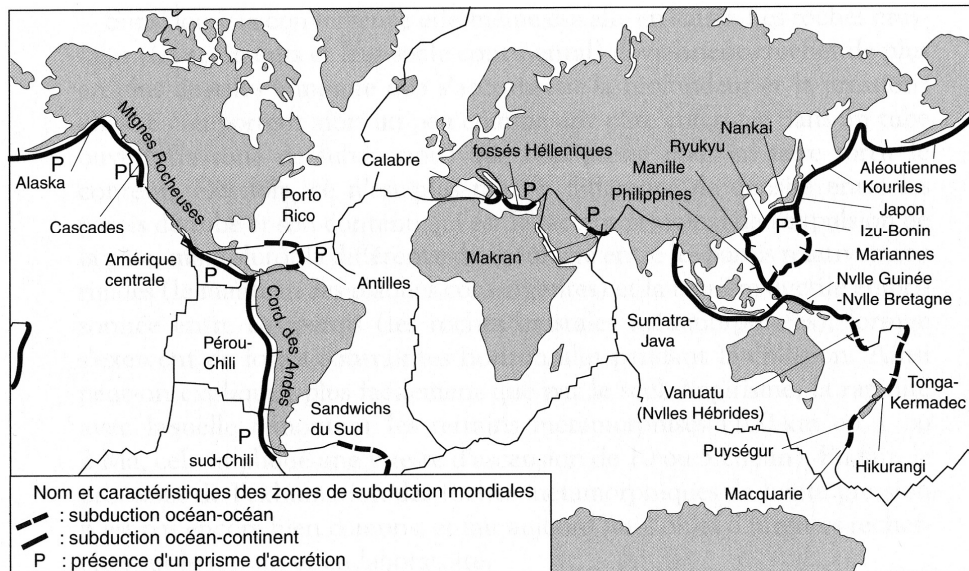
Les zones de subduction actuelles (Figure 1.1) couvrent quelques 55000 kilomètres, dont les 4/5 autour de l'océan Pacifique. Leur étude pluridisciplinaire a permis de déterminer les grands traits de leur structure et de leur fonctionnement; bien que chaque zone de subduction possède des singularités. Une synthèse de ces résultats est présentée ci-dessous.

### 1.1 Structures superficielles (0–20 km)

Un profil topographique au travers d'une zone de subduction révèle une morphologie contrastée et dissymétrique (Figure 1.2). Au front de la subduction, à la limite entre la plaque océanique et la plaque chevauchante, les bathymétries sont les plus importantes et peuvent atteindre –10000 m au niveau de "fosses" océaniques. Au contraire, la plaque chevauchante, au niveau de l'arc volcanique, présente des altitudes élevées pouvant atteindre 6000 m dans le cas des cordillères. De fait, la partie de l'arc en vis à vis de l'océan montre une forte déclivité, puisqu'en 100 à 200 km le dénivelé atteint plusieurs kilomètres. Cette topographie s'explique par la flexure élastique ou élasto-plastique de la plaque plongeante sous l'effet de la surcharge imposée par la plaque chevauchante (Turcotte & Schubert, 1982). Les manifestations de cette

flexure sont multiples. On peut noter la présence d'un bombement, dit externe, de l'ordre de quelques centaines de mètre à une distance d'environ 50 à 100 km au large de la fosse ou la formation de failles d'extrados au sein de la plaque océanique (*e.g.* Lallemand, 1999). Ces fractures peuvent jouer un rôle important dans l'hydrothermalisme de la croûte et du manteau océanique (Mc Craig, 1988).

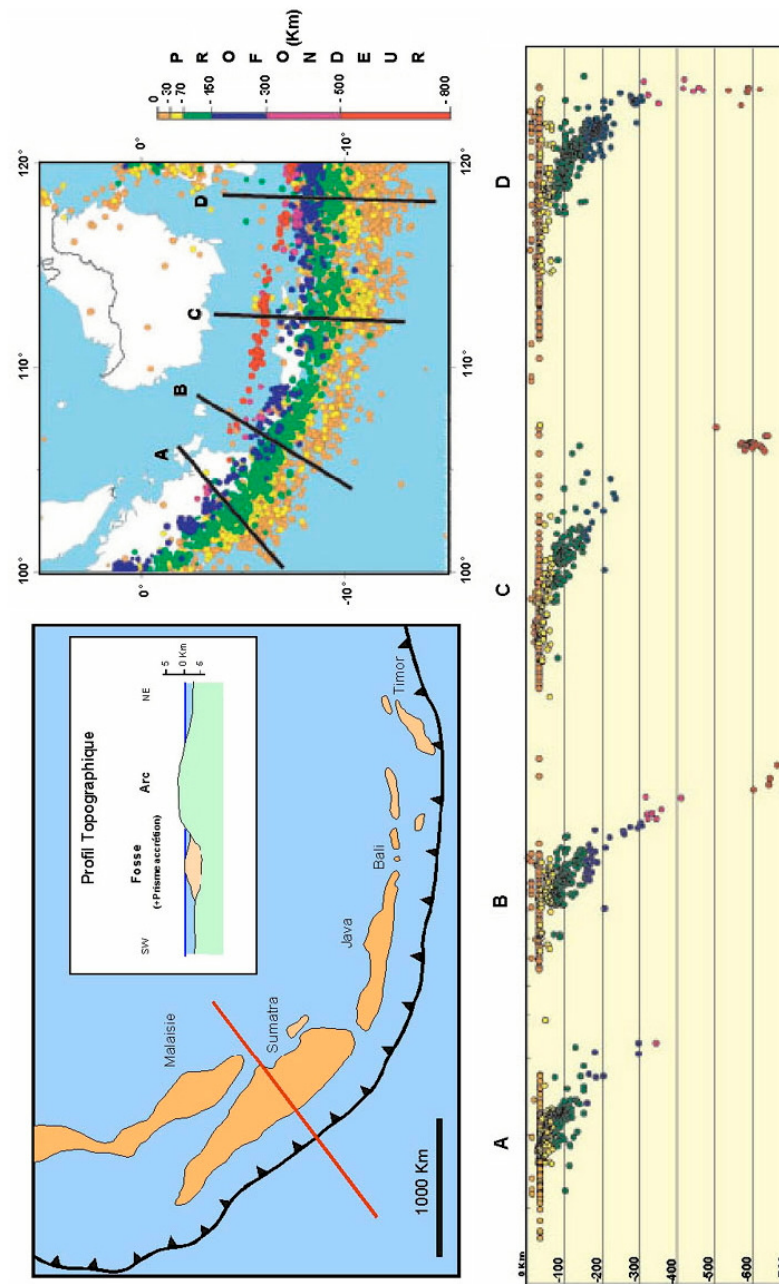
Dans de nombreuses zones de subduction (ex: Caraïbes, Indonésie), la fosse est partiellement comblée par un prisme d'accrétion sédimentaire constitué par l'accumulation de sédiments décollés de la plaque plongeante (*e.g.* von Huene *et al.*, 1991). La structure interne du prisme, très déformée et tectonisée, est aujourd'hui bien connue grâce aux images obtenues par la sismique réflexion. L'eau interstitielle des sédiments est progressivement expulsée, sous l'influence de la pression lithostatique, donnant lieu à des émissions de fluides chargés en méthane et sels minéraux, *i.e.* les "sources froides" des marges actives (*e.g.* Moore & Vrolijk, 1992).



**Figure 1.1** - Répartition géographique des zones de subduction actuelles (d'après Boillot *et al.*, 2003).

## 1.2 Signature sismique

Au droit des marges actives, les foyers des séismes ont une profondeur croissante lorsque l'on s'éloigne de la plaque océanique, et se localisent sur une surface inclinée vers le continent (ou l'arc) dite de Wadatti-Benioff (Figure 1.2) (Wadatti, 1935; Benioff, 1949). Cette surface se poursuit dans certains cas, jusqu'à 600–700 km de profondeur donnant ainsi une



**Figure 1.2** - Subduction au niveau de l'arc Sumatra-Java: Profil topographique et répartition des séismes en fonction de la profondeur.

*Les séismes s'organisent selon une surface, dite de Wadatti-Bénioff, qui matérialise la plaque plongeante jusqu'à la base de la zone de transition (600-700 km).*

trace de la plaque plongeante jusqu'au bas de la zone de transition. Le pendage du plan de Wadatti-Bénioff varie entre  $20^\circ$  et  $90^\circ$ , en fonction de l'âge de la plaque plongeante et de la vitesse de convergence.

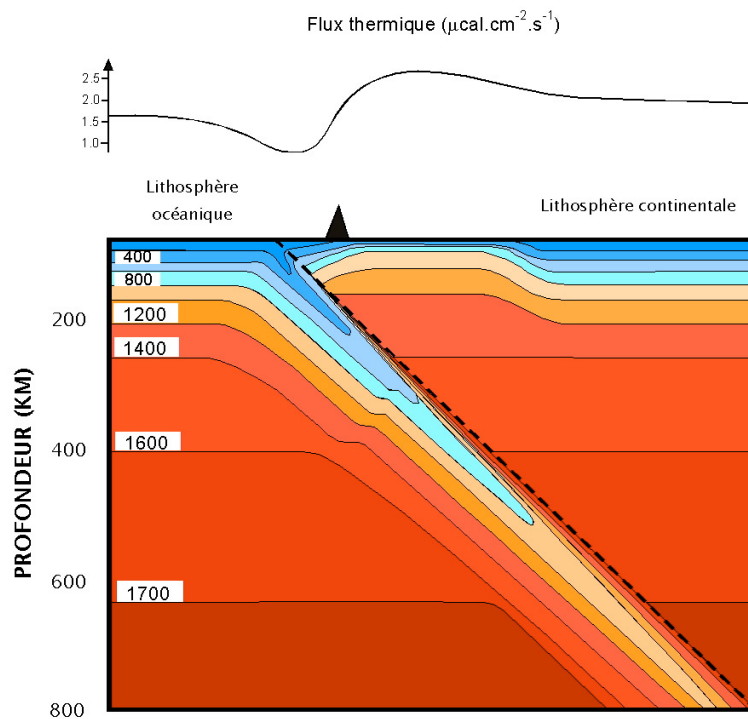
L'interprétation de la sismicité des zones de subduction a motivé de nombreuses études géophysiques, sans toutefois apporter de réponses définitives. Cette question est

d'autant plus ardue que les mécanismes de rupture à l'origine des séismes apparaissent très divers selon les zones de subduction et selon les profondeurs (Figure 1.2). La sismicité la plus superficielle (0-20 km) est observée au sein du prisme d'accrétion sédimentaire et sur la marge de la plaque chevauchante. La courbure de la plaque océanique plongeante, quant à elle, engendre des événements normaux dans la partie supérieure de la plaque, et des événements chevauchant à la base de la lithosphère élastique (Engdahl & Scholz, 1977). Entre 20 et 70 km de profondeur, de nombreux séismes et de très forte magnitude se localisent à l'interface entre les deux plaques. Les mécanismes au foyer traduisent un raccourcissement qui est expliqué par le couplage mécanique, la friction, au contact des plaques convergentes (*e.g.* Byrne *et al.*, 1988). Les séismes intermédiaires, entre 70 et 200 km, sont pour la plupart en extension parallèle à l'allongement de la plaque. Dans certaines zones comme le Japon, ou les Aléoutiennes, ces séismes définissent deux couches parallèles à la plaque et distantes de 20 à 40 kilomètres, on parle alors de zone à double sismicité (*e.g.* Abers, 1996). Plusieurs explications ont été proposées pour cette sismicité intermédiaire: l'extension de la plaque en voie de subduction sous l'effet de son propre poids (Isacks & Molnar, 1971), le dépliage du panneau lithosphérique ("unbending" en anglais, Engdahl & Scholtz, 1977), les transformations minéralogiques au sein de la croûte et du manteau océanique (Kirby *et al.*, 1996). Une lacune de sismicité est souvent observée entre 300 et 500 km. Elle traduirait, pour certains auteurs (*e.g.* Isacks & Molnar, 1971), une simple absence de contrainte dans cette région de la lithosphère, mais pour d'autres (*e.g.* Levin *et al.*, 2002), elle serait une preuve de la fragmentation de la plaque. Enfin, la sismicité profonde (500-700 km), caractérisée par des mécanismes au foyer en compression, traduirait une résistance de la plaque à pénétrer dans le manteau inférieur. Cette résistance au plongement proviendrait de la flottabilité positive de la plaque plongeante vis à vis du manteau (*e.g.* Bina, 1997), et/ou d'une augmentation de viscosité du manteau inférieur (*e.g.* Christensen & Yuen, 1984). Plus récemment, des mécanismes d'instabilités mécaniques liés à des transformations minéralogiques (Kirby, 1987, Burnley & Green, 1991) ont également été avancés. Ils reposent sur la transformation soudaine et localisée de minéraux métastables vers leurs phases de haute pression, par exemple lors de la transition olivine → wadsleyite (Green *et al.*, 1990).

Nous reviendrons plus en détail sur la sismicité intermédiaire dans le Chapitre 5, et sur le potentiel sismogène des réactions métamorphiques.

### 1.3 Signature thermique

Alors que le flux thermique moyen à la surface terrestre est de  $1,47 \mu\text{cal.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , le voisinage des zones de subduction est marqué par une double anomalie thermique (Figure 1.3). Fosses et prisme d'accrétion présentent des valeurs faibles ( $0,5$  à  $0,8 \mu\text{cal.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) tandis que les arcs volcaniques sont caractérisés par des valeurs fortes (jusqu'à plus de  $2,5 \mu\text{cal.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) (Pollack *et al.*, 1993). L'anomalie thermique positive des arcs est liée à l'activité magmatique qui s'y déroule: magmas et fluides hydrothermaux advectant de la chaleur. Quant à l'anomalie négative des fosses, elle résulte du plongement de la plaque océanique froide faisant ainsi écran à la chaleur produite par le manteau. La plaque plongeante est donc marquée par une dépression des isothermes (Figure 1.3) qui traduit le fait qu'elle s'enfonce plus vite qu'elle ne s'échauffe, compte tenu de sa faible conductivité thermique ( $K \sim 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ). Les facteurs contrôlant cette distribution de température sont principalement l'âge de la lithosphère océanique, la vitesse de convergence et la conductivité thermique des matériaux lithosphériques.



**Figure 1.3** - Flux de chaleur à la surface et modélisation thermique d'une plaque en subduction (d'après Stein & Stein, 1996).

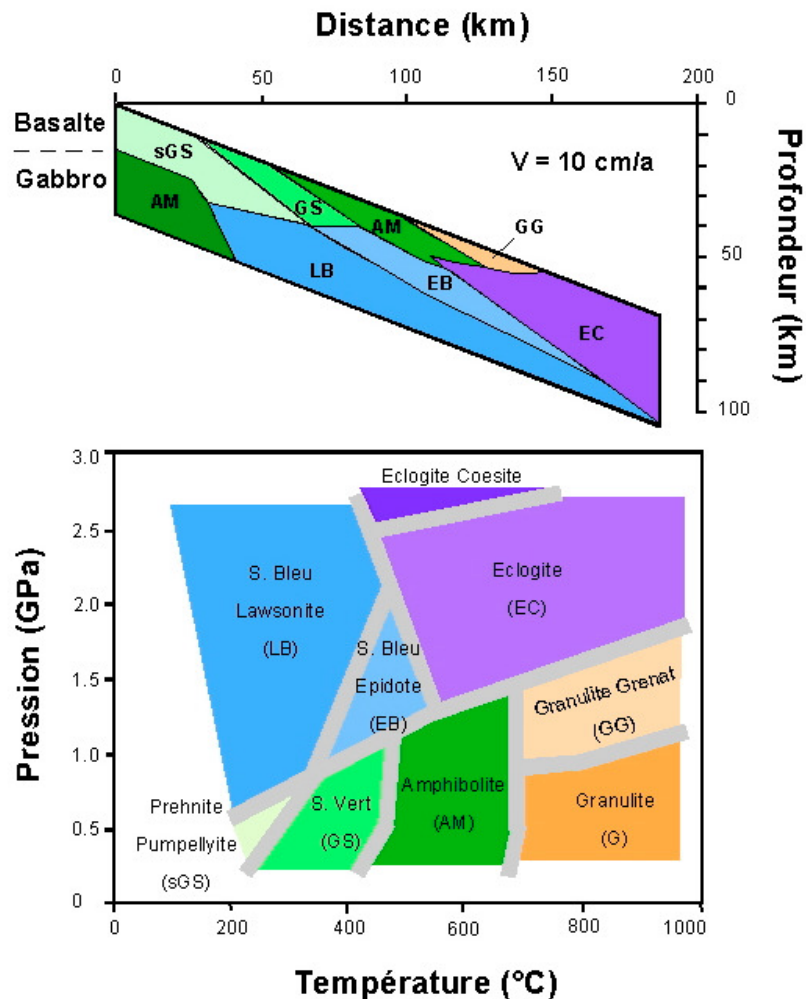
La plaque océanique plongeante conserve sa signature thermique jusque dans le manteau inférieur. A 700 km de profondeur, une différence de 700°C persiste entre le cœur de la plaque et le manteau environnant.

Des simulations numériques montrent que cette plaque lithosphérique peut préserver son identité thermique jusque dans le manteau inférieur. Par exemple, Stein & Stein (1996) ont calculé qu'une différence de 700°C pouvait persister à 700 km de profondeur entre le cœur de la plaque plongeante et le manteau environnant (Figure 1.3). Cette inertie thermique influence profondément le régime thermo-mécanique de la plaque, ainsi que les transformations minéralogiques des matériaux subductés. Dans le cadre général de la convection mantellique, la plaque plongeante représente donc la branche froide, descendante.

### 1.4 Signature métamorphique

Le gradient géothermique au sein de la plaque plongeante est de l'ordre de 5-10°C/km (Peacock, 1996). Dans ces conditions de haute pression - basse température (HP-BT), les minéraux hydratés des basaltes et des gabbros de la croûte océanique (formés par hydrothermalisme dans le faciès des Schistes Verts), ainsi que ceux des sédiments portés par la plaque (silice, carbonates, argiles), se transforment en assemblages plus denses, et se déshydratent progressivement. Ces roches recristallisent sous les conditions du faciès des Schistes Bleus, puis à plus grande profondeur dans le faciès des Eclogites (*e.g.* Myhashiro, 1965; Spear, 1993) (Figure 1.4). Des témoins de ce métamorphisme HP-BT se retrouvent au sein des chaînes de collision, à la faveur de processus tectoniques qui échantillonnent ces roches le long du plan de Wadatti-Benioff. L'analyse de leurs assemblages minéralogiques par thermo-barométrie et géochronologie permet de retracer des chemins pression – température – temps (P-T-t), qui renseignent sur l'évolution tectonique des zones de convergence (*e.g.* Spear, 1993).

Le champ de stabilité des minéraux hydratés de la lithosphère océanique a fait l'objet de nombreuses études, afin de déterminer le budget en eau au sein de la plaque en fonction de la profondeur (*e.g.* Schmidt & Poli, 1998). La déshydratation apparaît importante et continue dans les 150 premiers kilomètres lorsque se déstabilisent les amphiboles (Poli & Schmidt, 1995, Pawley & Holloway, 1993) et les serpentines (Ulmer & Trommsdorff, 1995). Cependant, pour des gradients géothermiques froids, des minéraux tels que la lawsonite ou la phengite peuvent assurer le transport de quelques pour cents d'eau à plus de 200-300 km (*e.g.* Domanik & Holloway, 2000). Des silicates magnésiens denses et hydratés (DHMS), synthétisés à  $P > 5$  GPa et  $T < 900$  °C (*e.g.* Frost, 1999), pourraient constituer les vecteurs les plus profonds de l'eau, vers la zone de transition et le manteau inférieur. Cependant, aucune phase de type DHMS n'a encore été observée dans des échantillons naturels.



**Figure 1.4** - Répartition des différents faciès métamorphiques au sein de la croûte océanique en subduction (d'après Hacker, 1996).

La répartition des faciès métamorphiques est calculée à partir d'un modèle thermique de croûte en subduction à une vitesse  $V=10 \text{ cm.a}^{-1}$ . L'épaisseur de la croûte est exagérée d'un facteur 5 pour une meilleure lisibilité.

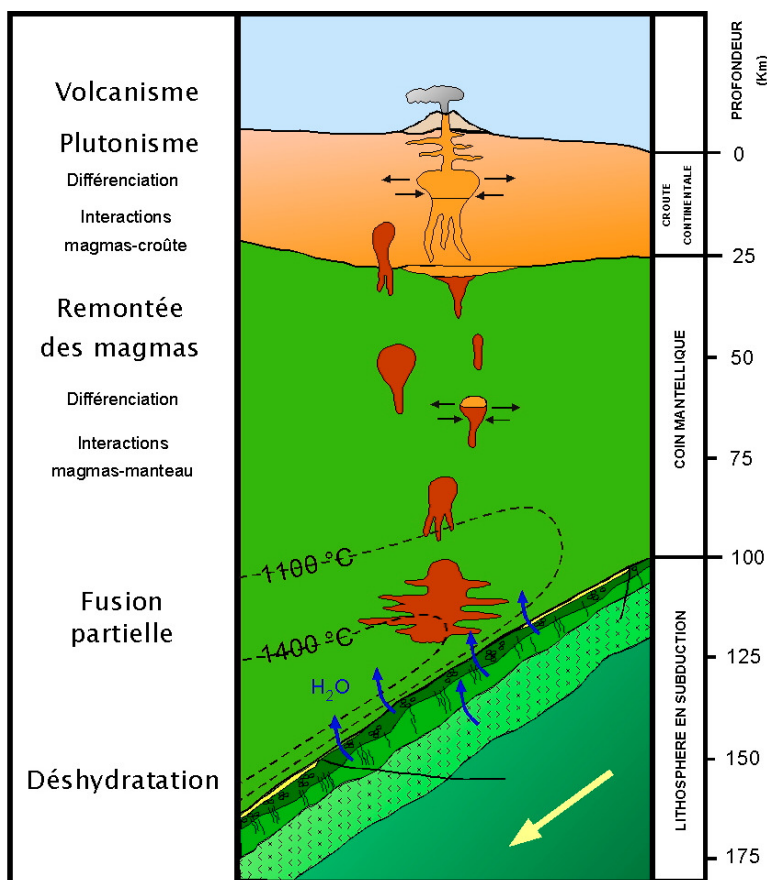
Les réactions métamorphiques et leurs cinétiques jouent un rôle important dans la dynamique d'une zone de subduction puisqu'elles contrôlent la densité et la rhéologie des matériaux. La libération d'eau qu'elles occasionnent au niveau du coin mantellique conduit à son métagénèse (*e.g.* Scambelluri & Philippot, 2001), c'est à dire à une modification de sa composition chimique. Cette hydratation des péridotites joue aussi un rôle crucial dans la genèse du magmatisme d'arc (*e.g.* Hattori & Guillot, 2003).



## 1.5 Signature magmatique

L'origine et les modalités du magmatisme lié à la subduction restent partiellement problématiques, malgré les nombreuses recherches menées dans ce domaine (pour une revue, voir Wilson, 1989 et Eiler, 2004). Cette question est cependant d'importance compte tenu des volumes de produits magmatiques, environ 15% de la production magmatique totale soit 3 à 9 km<sup>3</sup>.a<sup>-1</sup> de roches. Les produits de ce magmatisme montrent une grande diversité pétrologique et géochimique. Différentes séries sont distinguées: séries des tholéiites d'arc, série calco-alcaline, série shoshonitique; chacune de ces séries présentant des termes plus ou moins différenciés. La série calco-alcaline est cependant la plus typique car on ne la connaît dans aucun autre contexte géodynamique. Les caractères communs des magmas calco-alcalins sont leur teneur élevée en alcalins (4 à 8 % Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O), et surtout leur richesse en eau (jusqu'à 8% H<sub>2</sub>O). Cette diversité résulte de la variété des sources disponibles: plaque plongeante, péridotites du coin mantellique, croûte chevauchante; dont la contribution relative est délicate à déterminer.

La Figure 1.5 présente le modèle pétrogénétique retenu à l'heure actuelle, qui rend compte des principales caractéristiques des magmas. La température au sein de la plaque plongeante est en général trop faible pour permettre sa fusion, à l'exception peut être de sa couverture sédimentaire (*e.g.* Davies & Stevenson, 1992). Le rôle essentiel de la plaque subduite est en fait de transférer des fluides aqueux, libérés lors de son métamorphisme, dans le manteau sus-jacent. La présence d'eau au sein des péridotites du coin mantellique abaisse la température de solidus (*e.g.* Green, 1973). La fusion partielle peut ainsi s'opérer, engendrant des liquides basiques relativement hydratés (O'Hara, 1965; Tatsumi *et al.*, 1983). A partir de quelques pour cents de fusion (3-5%), les magmas peuvent percoler et remonter au sein du manteau, puis au sein de la croûte. Cette remontée peut s'accompagner d'une différenciation par cristallisation fractionnée, d'interactions avec l'encaissant mantellique puis crustal (assimilation, hybridation, transferts de fluides), et de mélanges de magmas (provenant de la même source ou de l'anatexie de la croûte). Les magmas stockés au sein de réservoirs intra-crustaux poursuivent leur différenciation, et remontent épisodiquement à la surface donnant lieu à un volcanisme de type explosif. Ce dynamisme éruptif résulte d'un conflit entre la richesse des magmas en eau et la viscosité des laves qui s'oppose au dégazage. La majorité des magmas cristallisent cependant en profondeur, constituant de grands batholites, tels les batholites de la Sierra Nevada ou du Chili, que l'on observe aujourd'hui en surface à la faveur de l'érosion.



**Figure 1.5** - Modèle pétrogénétique du magmatisme d'arc (modifié d'après Wilson, 1989)

*Le métamorphisme progressif de la plaque plongeante libère des fluides dans le coin mantellique, conduisant à la fusion partielle des péridotites. Le front volcanique se forme à l'aplomb des zones où le taux de fusion est suffisant pour que les magmas puissent s'extraire et remonter au sein du manteau, puis de la croûte. Cette remontée s'accompagne d'une différenciation, d'interactions avec l'encaissant et de mélanges de magmas.*

## 1.6 Recyclage de la lithosphère océanique et convection

La destinée de la lithosphère océanique est d'être réinjectée et recyclée au sein du manteau. Des preuves de ce recyclage profond se retrouvent dans la signature géochimique du volcanisme océanique. Les pôles isotopiques HIMU, EMI, EMII attribuent l'enrichissement du manteau subocéanique à l'incorporation de croûte océanique, de sédiments pélagiques ou continentaux, lors de subductions anciennes (e.g. Hofmann, 1997). Ce recyclage représente un cycle chimique majeur qui permet un transfert des éléments depuis les enveloppes superficielles vers la Terre interne.

Les études géochimiques et géophysiques actuelles visent à déterminer les modalités et l'étendue de ce recyclage. Le cycle interne des composés ou des éléments tels que l'eau et le

carbone ont fait l'objet de nombreuses recherches (*e.g.* Thompson, 1992; Javoy *et al.*, 1982; Zhang & Zindler, 1993; Coltice *et al.*, 2004) afin de déterminer les phases de stockage de ces éléments, leur concentration et leur temps de résidence dans les différents réservoirs, les flux entre réservoirs, etc... L'étendue spatiale de ce recyclage est aussi abondamment discutée. Les plaques lithosphériques plongent-elles dans le manteau inférieur jusqu'à l'interface avec le noyau (couche D'') comme le proposent certains auteurs (*e.g.* Coltice & Ricard, 1999), ou bien au contraire s'accumulent-elles à la base de la zone de transition ? (*e.g.* Anderson, 1980, Ringwood, 1991). Les arguments en faveur de l'une ou l'autre de ces hypothèses sont détaillés dans le Chapitre 6, en mettant l'accent sur les apports de la pétrologie à cette question. La réponse à cette problématique est cruciale, puisqu'elle conditionne la nature de la convection au sein du manteau.

## Bibliographie

- Abers, G.A. (1996) Plate structure and the origin of double seismic zones, in Fei, Y., Bertka, C.M., Mysen, B.O. (Eds.), *Mantle Petrology: Field Observations and High-Pressure Experiments*, The Geochemical Society, Special publication 6, 283-296.
- Anderson, D.L. (1980) Chemical stratification of the mantle, *J. Geophys. Res.*, **84**, 6297-6298.
- Benioff, H. (1949) Seismic evidence for the fault origin of oceanic deeps, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **60**, 1837-1856.
- Bina, C.R. (1997) Patterns of deep seismicity reflect buoyancy stresses due to phase transitions, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 3301-3304.
- Boillot, G., Huchon, P., Lagabrielle, Y. (2003) *Introduction à la géologie*, Dunod, Paris, pp. 202.
- Burnley, P.C., Green II, H.W. (1991) Faulting associated with the olivine to spinel transformation in  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  and its implications for deep-focus earthquakes, *J. Geophys. Res.*, **96**, 425-443.
- Byrne, D., Davies, D., Sykes, L. (1988) Loci and maximum size of thrust earthquakes and the mechanics of the shallow region of subduction zones, *Tectonics*, **7**, 833-857.
- Christensen, U.R., Yuen, D.A. (1984) The interaction of a subducting lithospheric slab with a chemical or phase boundary, *J. Geophys. Res.*, **89**, 4389-4402.
- Coltice, N., Ricard, Y. (1999) Geochemical observations and one layer mantle convection, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **174**, 125-137.
- Coltice, N., Simon, L., Lécuyer, C. (2004) Carbon isotope cycle and mantle structure, *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L05603, doi:10.1029/2003GL018873.
- Davies, J.H., Stevenson, D.J. (1992) Physical model of source region of subduction zone volcanics, *J. Geophys. Res.*, **97**, 2037-2070.
- Domanik, K.J., Holloway, J.R. (2000) Experimental synthesis and phase relations of phengitic muscovite from 6.5 to 11 GPa in a calcareous metapelite from the Dabie Mountains, China, *Lithos*, **52**, 51-77.
- Eiler, J. (2004) *Inside the subduction factory*, *Geophys. Mono. Ser.*, Washington D.C., **138**, pp. 622.
- Engdahl, E.R., Scholz, C.H. (1977) A double Benioff zone beneath the central Aleutians: An unbending of the lithosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **4**, 473-476.
- Frost, D.J. (1999) The stability of dense hydrous magnesium silicates in Earth's transition zone and lower mantle, in Fei, Y., Bertka, C.M., Mysen, B.O. (Eds.), *Mantle Petrology: Field Observations and High-Pressure Experiments*, The Geochemical Society, Special publication 6, 283-296.
- Green, D.H. (1973) Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-unsaturated conditions, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **19**, 37-53.
- Green II, H.W., Young, T.E., Walker, D., Scholz, C.H. (1990) Anticrack-associated faulting at very high pressure in natural olivine, *Nature*, **348**, 720-722.

- Hacker, B. (1996) Eclogite formation and the rheology, buoyancy, seismicity, and H<sub>2</sub>O content of oceanic crust, in Bebout, G.E., Scholl, D.W., Kirby, S.H., Platt, J.P. (Eds.), *Subduction: Top to Bottom*, AGU Monograph, **96**, Washington D.C., 195-214.
- Hattori, K.H., Guillot, S. (2003) Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge, *Geology*, **31**, 525-528.
- Hofmann, A. (1997) Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism, *Nature*, **397**, 53-56.
- Isacks, B., Molnar, P. (1971) Distribution of stresses in the descending lithosphere from a global survey of focal mechanism solutions of mantle earthquakes, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **9**, 103-174.
- Javoy, M., Pineau, F., Allègre, C.J. (1982) Carbon geodynamic cycle, *Nature*, **300**, 171-173.
- Kirby, S.H. (1987) Localized polymorphic phase transformations in high-pressure faults and applications to the physical mechanism of deep earthquakes, *J. Geophys. Res.*, **92**, 13789-13800.
- Kirby, S.H., Engdahl, E.R., Denlinger, R. (1996) Intermediate-depth intraslab earthquakes and arc volcanism as physical expressions of crustal and uppermost mantle metamorphism in subducting slabs, in Bebout, G.E., Scholl, D.W., Kirby, S.H., Platt, J.P. (Eds.), *Subduction: Top to Bottom*, AGU Monograph, **96**, Washington D.C., 195-214.
- Lallemand, S. (1999) *La subduction océanique*, Gordon & Breach Science Publishers, London, pp. 208.
- Levin, V., Shapiro, N., Park, J., Ritzwoller, M. (2002) Seismic evidence for catastrophic slab loss beneath Kamchatka, *Nature*, **418**, 763-767.
- Mc Caig, A.M. (1988) Deep fluid circulation in fault zones, *Geology*, **16**, 867-870.
- Moore, J.C., Vrolijk, P. (1992) Fluids in accretionary prisms, *Rev. Geophys.*, **30**, 113-135.
- Myhashiro, A. (1965) *Metamorphic Rocks and Metamorphic Belts*, Iwanami Syoten, Tokyo, pp. 458.
- O'Hara, M.J. (1965) Primary magmas and the origin of basalt, *Scottish J. Geol.*, **1**, 19-40.
- Peacock, S.M. (1996) Thermal and petrologic structure of subduction zones, in Bebout, G.E., Scholl, D.W., Kirby, S.H., Platt, J.P. (Eds.), *Subduction: Top to Bottom*, AGU Monograph, **96**, Washington D.C., 195-214.
- Pawley, A., Holloway, J.R. (1993) Water sources for subduction zone volcanism – new experimental constraints, *Science*, **260**, 664-667.
- Poli, S., Schmidt, M.W. (1995) H<sub>2</sub>O transport and release in subduction zones : experimental constraints on basaltic and andesitic systems, *J. Geophys. Res.*, **100**, 22999-22314.
- Pollack, H.N., Hurter, S.J., Johnson, J.R. (1993) Heat flow from the Earth's interior: analysis of the global data set, *Rev. Geophys.*, **31**, 267-280.
- Ringwood, A.E. (1991) Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2083-2110.
- Scambelluri, M., Philippot, P. (2001) Deep fluids in subduction zones, *Lithos*, **55**, 213-227.

- Schmidt, M.W., Poli, S. (1998) Experimentally based water budget for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **163**, 361-379.
- Spear, F.S. (1993) Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths, Mineralogical Society of America, Washington DC, pp. 799.
- Stein, S., Stein, C.A. (1996) Thermo-mechanical evolution of oceanic lithosphere: Implications for the subduction process and deep earthquakes, in Bebout, G.E., Scholl, D.W., Kirby, S.H., Platt, J.P. (Eds.), *Subduction: Top to Bottom*, AGU Monograph, **96**, Washington D.C., 1-17.
- Tatsumi, Y., Sakuyama, M., Fukuyama, H. Kushiri, I. (1983) Generation of arc basalt magmas and thermal structure of the mantle wedge in subduction zones, *J. Geophys. Res.*, **88**, 5815-5825.
- Thompson, A.B. (1992) Water in the Earth's upper mantle, *Nature*, **358**, 295-302.
- Turcotte, D.L., Schubert, G. (1982) Geodynamics: Applications of continuum physics to geological problems, Wiley, New York, pp. 526.
- Ulmer, P., Tromsdorff, V. (1995) Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism, *Science*, **268**, 858-861.
- von Huene, R., Scholl, D.W. (1991) Observations at convergent margins concerning sediment subduction, subduction erosion and the growth of continental crust, *Rev. Geophys.*, **29**, 279-316.
- Wadatti, K. (1935) On the activity of deep-focus earthquakes in the Japan Islands and neighbourhoods, *Geophys. Mag.*, **8**, 305-325.
- Wilson, M. (1989) *Igneous petrology: A global tectonic approach*, Chapman & Hall, London, pp 466.
- Zhang, Y., Zindler, A. (1993) Distribution and evolution of carbon and nitrogen, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **117**, 331-345.



# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

### Sommaire

---

- 2.1 Les dispositifs de haute pression – haute température
    - 2.1.1 La cellule à enclumes de diamant
    - 2.1.2 La presse "gros volume" Paris-Edimbourg
  - 2.2 La diffraction de rayons X *in situ*, source synchrotron
    - 2.2.1 Principe
    - 2.2.2 La diffraction X en dispersion d'énergie
    - 2.2.3 La diffraction X en dispersion d'angles
    - 2.2.4 Acquisition de données résolues en temps
  - 2.3 L'analyse chimique par sonde ionique nanoSIMS
    - 2.3.1 Principe et appareillage
    - 2.3.2 Procédure analytique
-





## 2.1 Les dispositifs de haute pression – haute température

Les presses pour générer de hautes pressions statiques sont variées, en fonction de l'expérience à réaliser (pour une revue, voir Chervin & Peyronneau, 1997). Chaque dispositif est caractérisé par un domaine de pression accessible et par un éventail de méthodes physiques d'investigation. Nous ne présenterons ici que les dispositifs utilisés au cours de ce travail de thèse, à savoir la cellule à enclumes de diamants (CED), et la presse Paris-Edimbourg. Ces équipements sont disponibles au Laboratoire de Sciences de la Terre (UMR5570).

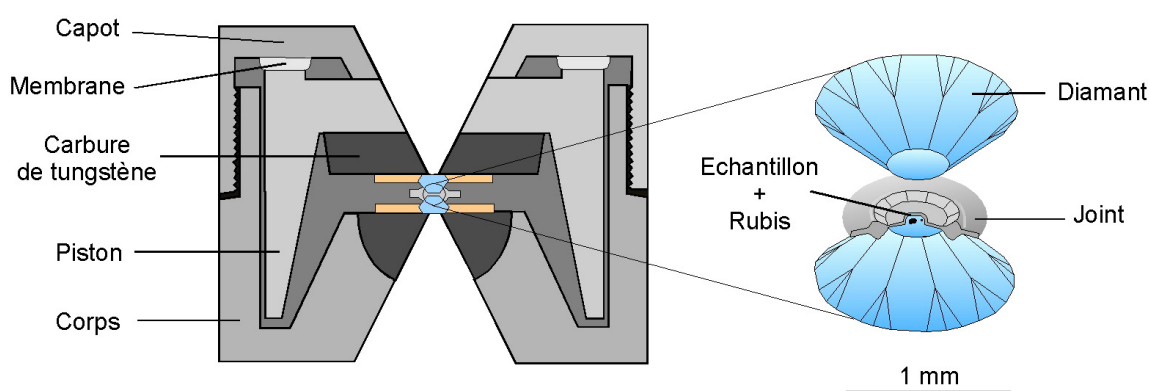
### 2.1.1 La cellule à enclumes de diamant

#### – Principe et utilisation

Le principe de la cellule à enclumes de diamant (Weir *et al.*, 1959) est le suivant: l'échantillon, d'une taille de la dizaine à quelques centaines de micromètres, est comprimé entre les pointes rectifiées ("culasses") d'une paire d'enclumes en diamant, placés en vis-à-vis (Figure 2.1). Les diamants, sans défaut, sont taillés dans une gemme et pèsent environ un tiers de carat. L'un des diamants est maintenu par sa table sur une pièce fixe de la cellule ("cylindre"), l'autre est fixé sur un piston coulissant. La force exercée sur le piston est répercutée sur la culasse des diamants. Pour un rapport de surfaces entre la table et la culasse de  $10^4$ , il est possible d'obtenir une pression de 10 à 100 GPa entre les diamants en appliquant une pression de 10 à 100 bars, respectivement, sur le piston. Dans notre étude, des diamants de table de 4 mm, et de culasses de 300 à 500  $\mu\text{m}$  de diamètre ont permis d'atteindre des pressions jusqu'à 55 GPa, caractéristiques du manteau inférieur.

La pression appliquée par les diamants étant uniaxiale, il est nécessaire de la transformer en pression hydrostatique. La non-hydrostaticité perturbe en effet les mesures de pression, de paramètres de maille, et peut donner lieu à une amorphisation des matériaux. L'utilisation d'un joint permet d'ajouter une contrainte radiale à la contrainte uniaxiale (van

Valkenburg, 1962). Plus le joint sera "dur", c'est à dire nécessitant une forte contrainte différentielle pour se cisailer plastiquement, plus la contrainte radiale sera élevée. Pour cette raison, des joints métalliques en rhénium ont été utilisés dans nos expériences. Le joint, d'une épaisseur initiale de 200  $\mu\text{m}$ , est empreint par les diamants pour former une zone plus fine d'environ 30 à 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette indentation permet d'augmenter la résistance du joint, et de fixer la géométrie dans laquelle on placera l'échantillon grâce à la marque des diamants. Le joint est ensuite percé au centre de l'indentation par électroérosion. Ce trou constitue la chambre de compression de l'échantillon (Figure 2.1), ici typiquement de 100 ou 150  $\mu\text{m}$  de diamètre, en fonction de la pression à atteindre.



**Figure 2.1** – Schéma d'une cellule à enclumes de diamant de type "Chervin" et détail du chargement expérimental (d'après Chervin *et al.*, 1995)

Les diamants étant beaucoup plus durs que le joint, la forte contrainte uniaxiale n'est que partiellement compensée latéralement par le joint. De manière à limiter ces contraintes différentielles, un milieu transmetteur de pression est utilisé. Celui-ci doit avoir une très faible résistance au cisaillement, ne pas réagir chimiquement avec le joint ou l'échantillon, et ne pas interférer avec la mesure. Les solides de gaz rares sont donc de bons candidats. Dans nos expériences, le milieu transmetteur de pression utilisé a été le néon, chargé sous forme gazeuse à 150 MPa (Couzinet *et al.*, 2003) au laboratoire de Physique des Milieux Condensés (UMR7602), ou l'argon chargé cryogéniquement.

Les expériences présentées dans cette thèse ont été réalisées avec des CED dite "à membranes" (Chervin *et al.*, 1995); pour lesquelles le piston est poussé vers le diamant fixe par une membrane métallique déformée par de l'hélium sous pression (Figure 2.1).

Les avantages de la CED résident dans la grande dureté des enclumes en diamants qui permet de couvrir pratiquement toutes les conditions de pression de la Terre profonde (jusqu'à

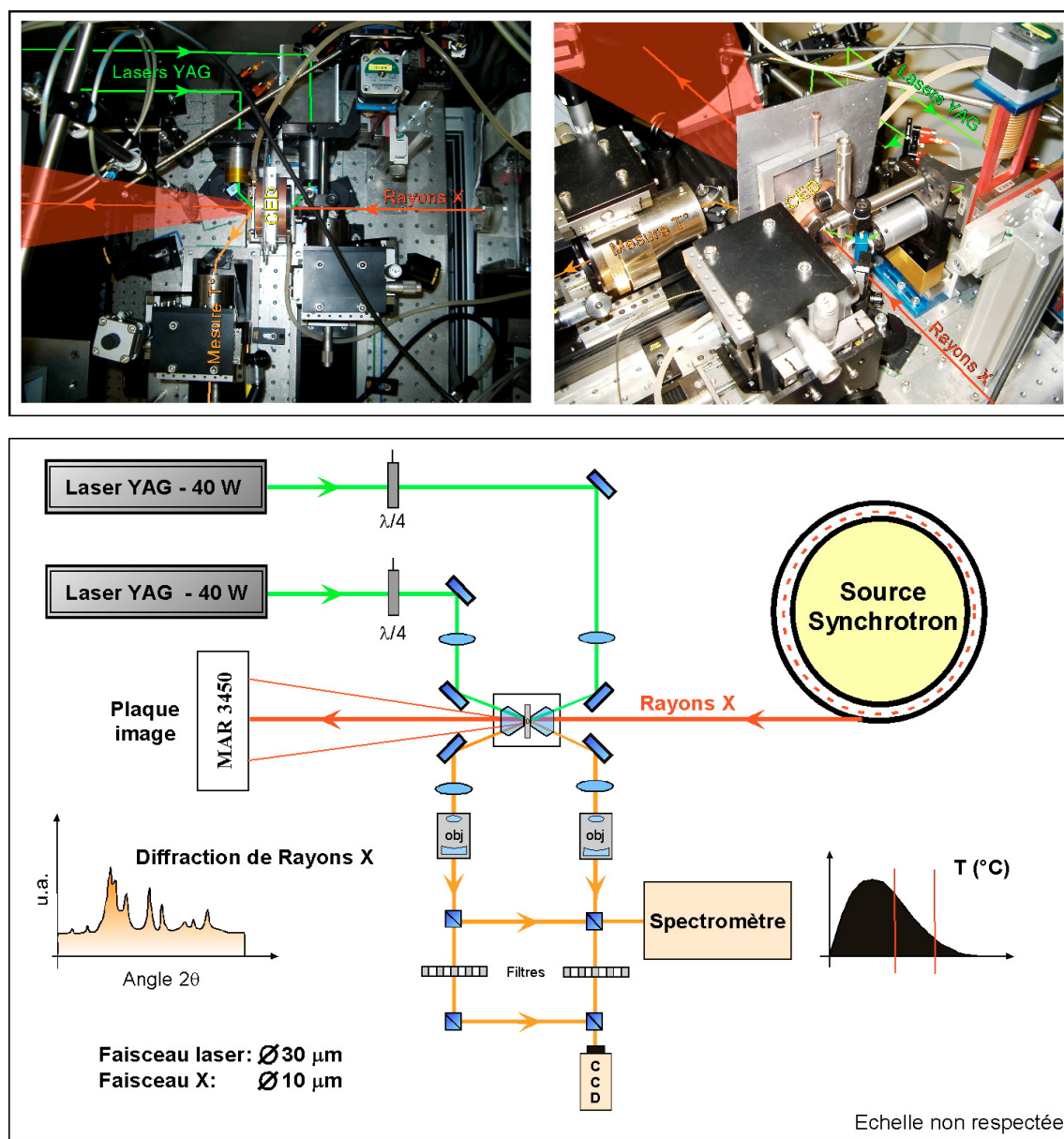
300 GPa, *e.g.* Mao *et al.*, 1990). De plus, la transparence du diamant sur une large bande de fréquence, de l'infrarouge aux rayons X et gamma, autorise des observations *in situ* de l'échantillon. Cette transparence permet notamment le chauffage par laser jusqu'à des températures de 7000 K (*e.g.* Benedetti & Loubeyre, 2004). La taille réduite des échantillons, de 50 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre, nécessite toutefois des méthodes de caractérisation à l'échelle du micromètre.

### – Chauffage laser

Le chauffage des échantillons en CED peut être réalisé par des fours résistifs dit externes (*e.g.* Schaefer *et al.*, 1988) ou internes (*e.g.* Zha & Bassett, 2003), selon qu'ils se trouvent à l'intérieur ou à l'extérieur de la zone sous pression. Les températures dépassent alors rarement 1300 K du fait des limitations propres aux fours, de la dégradation des parties mécaniques de la CED, et de la graphitisation des diamants. Pour atteindre des températures plus élevées (jusqu'à 7000 K), le chauffage par laser de puissance infrarouge est nécessaire (*e.g.* Boehler & Chopelas, 1991; Gillet *et al.*, 1993; Benedetti & Loubeyre, 2004).

Pour la synthèse d'échantillons de MORB aux conditions P-T de la zone de transition et du manteau inférieur, un laser YAG, de longueur d'onde  $\lambda=1.06 \mu\text{m}$ , a été utilisé. Le chauffage s'opère par interaction avec les électrons de valence des métaux ou des éléments de transition. Nos échantillons (des verres de MORB naturels) contenant environ 8 % pds de FeO, ont donc pu être chauffés sans l'ajout de matériaux absorbant comme la poudre de platine, ou des feuillets de métal. Le dispositif de chauffage développé sur la ligne ID30 de l'ESRF (Fiquet & Andrault, 1999; Andrault & Fiquet, 2001) est présenté Figure 2.2. Deux lasers YAG, de puissance continue 40W, sont focalisés de part et d'autres des faces de l'échantillon par un système de miroirs et de lentilles optiques adéquates. La taille du point de chauffe au niveau de l'échantillon est de 30  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le chauffage simultané des deux faces de l'échantillon réduit significativement le gradient de température axial (*e.g.* Shim *et al.*, 2000). La température de chauffage est contrôlée en ajustant la puissance des lasers au moyen d'un polariseur (lame  $\lambda/4$ ). Les diamants étant de très bons conducteurs de la chaleur, le milieu transmetteur de pression (Ne, Ar) isole thermiquement l'échantillon des diamants. Le refroidissement de la CED est assuré par un système de circulation d'eau qui entoure la cellule.

L'arrivée des faisceaux laser à un angle de  $20^\circ$  par rapport à l'axe des rayons X (Figure 2.2) permet l'acquisition de données de diffraction X simultanément au chauffage.



**Figure 2.2** – Dispositifs de chauffage laser et de mesure de température installés sur les lignes ID30 (jusqu'en 2004), et ID27 de l'ESRF.

En haut: Photographies du montage; en bas: représentation schématique.

Le système permet une acquisition des spectres de diffraction X simultanément au chauffage et à la mesure de température. Deux lasers YAG sont focalisés sur chacune des faces de l'échantillon placé dans la CED. La température est mesurée par spectro-radiométrie en enregistrant le spectre d'émission thermique de chaque face de l'échantillon. Les spectres de diffraction X sont collectés in situ en dispersion d'angle à l'aide d'un plaque image.

### – Mesure de la température

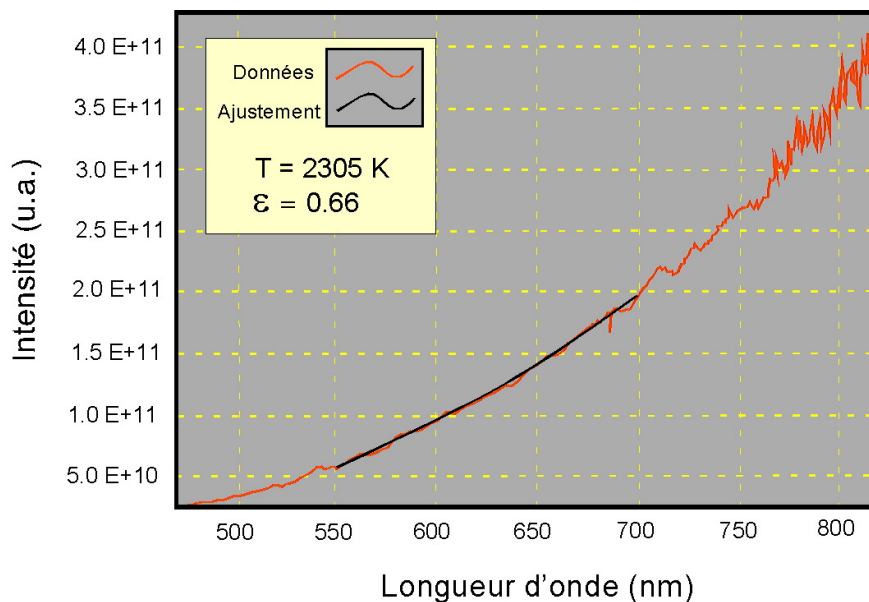
La mesure de température s'effectue par spectro-radiométrie, en enregistrant le spectre d'émission thermique de l'échantillon à haute température. L'intensité lumineuse émise à différentes longueurs d'onde  $I(\lambda)$  est ajustée à l'approximation de Wien de l'équation de Planck:

$$I(\lambda, T) = (2\pi c^2 h) \cdot \varepsilon \lambda^{-5} \cdot [\exp(hc/\lambda k T)]^{-1}$$

où  $\varepsilon$ ,  $h$ ,  $k$ ,  $c$  et  $T$  sont respectivement, l'émissivité, la constante de Planck, la constante de Boltzman, la vitesse de la lumière et la température. Cette méthode permet la détermination simultanée de la température et de l'émissivité de l'échantillon. La plupart des minéraux silicatés étant des solides ioniques relativement transparents, leur émissivité est faible  $\varepsilon = 10^{-3} - 10^{-2}$ ; on parle alors de "corps gris". Le spectre d'émission thermique est cependant convolué par la réponse spectrale de l'ensemble des optiques traversées par le rayonnement. Pour corriger cet effet, la réponse spectrale a été calibrée à l'aide d'une lampe à filament de tungstène, dont le rayonnement spectral en fonction de la température est connu (National Bureau of Standards).

Le rayonnement thermique de l'échantillon, dans les longueurs d'onde du visible et du proche infra-rouge, est collecté par un objectif réflectif de type Cassegrain et focalisé sur la fente d'entrée d'un spectromètre à détecteur CCD (Acton Research® / Jobin-Yvon®) (Figure 2.2). Un filtre spatial, placé à l'avant de la fente d'entrée, sélectionne le rayonnement d'une zone circulaire de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre, au centre de la zone chauffée. On s'affranchit ainsi des gradients de température radiaux, qui pourraient biaiser la mesure de température. Le spectre  $I=f(\lambda)$  enregistré au niveau du spectromètre est traité, en temps réel, par un programme Labview® qui effectue la correction de réponse spectrale et l'ajustement à l'équation de Wien (Figure 2.3). Il est ainsi possible de suivre l'évolution de température au cours d'une expérience. Cette mesure de température peut être effectuée, alternativement, sur chacune des faces de l'échantillon.

L'incertitude de la méthode spectro-radiométrique est de l'ordre de  $\pm 100$  K dans la gamme de température 1000-3000 K (Benedetti & Loubeyre, 2004). Compte tenu des fluctuations de température = 50 K observées durant le chauffage, l'erreur sur la température est donc estimée à  $\pm 150$  K.



**Figure 2.3** – Spectre d'émission thermique d'un échantillon après correction de la réponse spectrale (en rouge) et son ajustement à une fonction de corps gris (en noir).

Température et émissivité de l'échantillon sont déterminées simultanément. L'erreur sur la mesure de température est estimée à  $\pm 150$  K.

### – Mesure de la pression

La fluorescence du rubis,  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  (Forman *et al.*, 1972), a été utilisée pour estimer la pression lors des chargements. Cette méthode repose sur le déplacement des raies de fluorescence R1 et R2 en fonction de la pression (Figure 2.4). La pression est déduite à partir de la relation empirique (Xu *et al.*, 1986; jusqu'à 100 GPa):

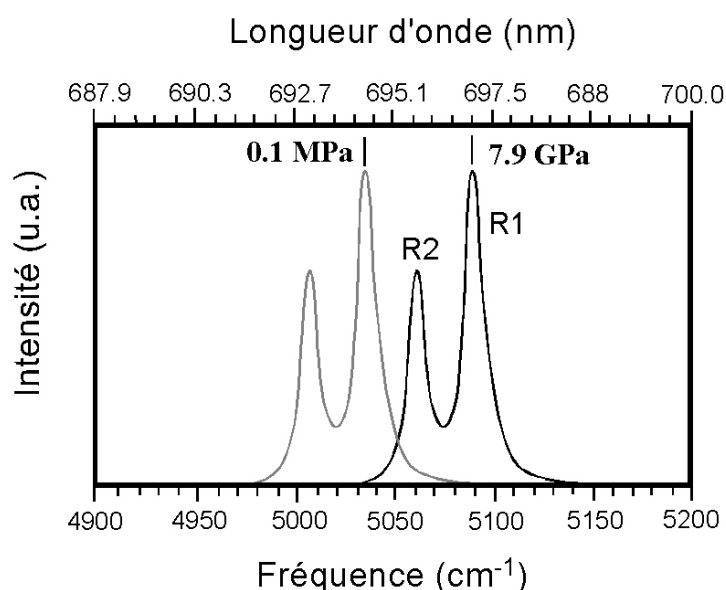
$$P \text{ (GPa)} = 380,8 [(\lambda/\lambda_0)^5 - 1]$$

où  $\lambda_0$  et  $\lambda$  sont les longueurs d'onde de la raie R1 à pression ambiante et à la pression  $P$ . A cet effet, une petite sphère de rubis de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre est placée dans la chambre de compression et excitée à l'aide d'un laser argon (raies à 480 ou 514,5 nm).

Lors des expériences de diffraction X, la pression est mesurée à l'aide d'un calibrant interne dont le volume de maille est connu en fonction de la pression. Ce calibrant peut être le milieu transmetteur de pression, une poudre d'Au, Pt...ajoutée à l'échantillon et ne réagissant pas avec lui, ou même une phase cristalline de l'échantillon. Dans nos expériences, la pression à température ambiante a été calculée à l'aide de l'équation d'état du Ne (Hemley *et al.*, 1989). Le chauffage de l'échantillon induit une augmentation de pression, appelée pression thermique

(e.g. Andrault *et al.*, 1998). La pression à haute température a donc été calculée à l'aide du volume de maille des grains de stishovite (polymorphe de haute pression de la silice) cristallisés dans l'échantillon et de l'équation d'état P-V-T de Liu *et al.* (1999). Les pressions mesurées à température ambiante à partir du Ne ou de la stishovite sont similaires à l'erreur expérimentale ( $\pm 3\%$ ) près, ce qui valide le choix de la stishovite comme calibrant interne de pression.

L'incertitude sur la mesure de pression à haute température est reliée à la propagation des erreurs sur la température ( $\pm 150$  K) et sur le volume de maille de la stishovite ( $\pm 0.05$  Å<sup>3</sup>). L'erreur correspondante pour la pression est donc de  $\pm 5\%$ .



**Figure 2.4** – Exemple de spectres de fluorescence du rubis à pression ambiante et à 7,9 GPa.

*La bonne résolution entre les raies R1 et R2 indique des conditions d'hydrostaticité.*

### 2.1.2 La presse "gros volume" Paris–Edimbourg

#### – Principe et utilisation

Cette presse a été conçue et développée au Département des Hautes Pressions de l'Université Paris VI en collaboration avec l'Université d'Edimbourg (Besson *et al.*, 1992). Une pression de fluide hydraulique appliquée à la base d'un piston transmet la force à deux enclumes opposées (Figure 2.5). Celles-ci sont constituées d'un noyau de carbure de tungstène (ou de diamant fritté pour atteindre des pressions supérieures à 10 GPa), fretté dans un acier



durci. En leur centre, une partie concave permet d'insérer un joint biconique à l'intérieur duquel se trouve l'échantillon. L'espace entre les deux enclumes autorise des mesures *in situ* à l'aide d'un faisceau de rayons X ou neutrons. Le rapport de surface entre la base et le sommet des enclumes étant de l'ordre de 100, une pression hydraulique de 100 MPa peut générer sur l'échantillon, contenu dans un joint de 10mm de diamètre, une pression statique de 8 GPa. Des joints de diamètre 7 et 5 mm permettent d'atteindre des pressions supérieures; en contre partie le volume expérimental est plus faible.

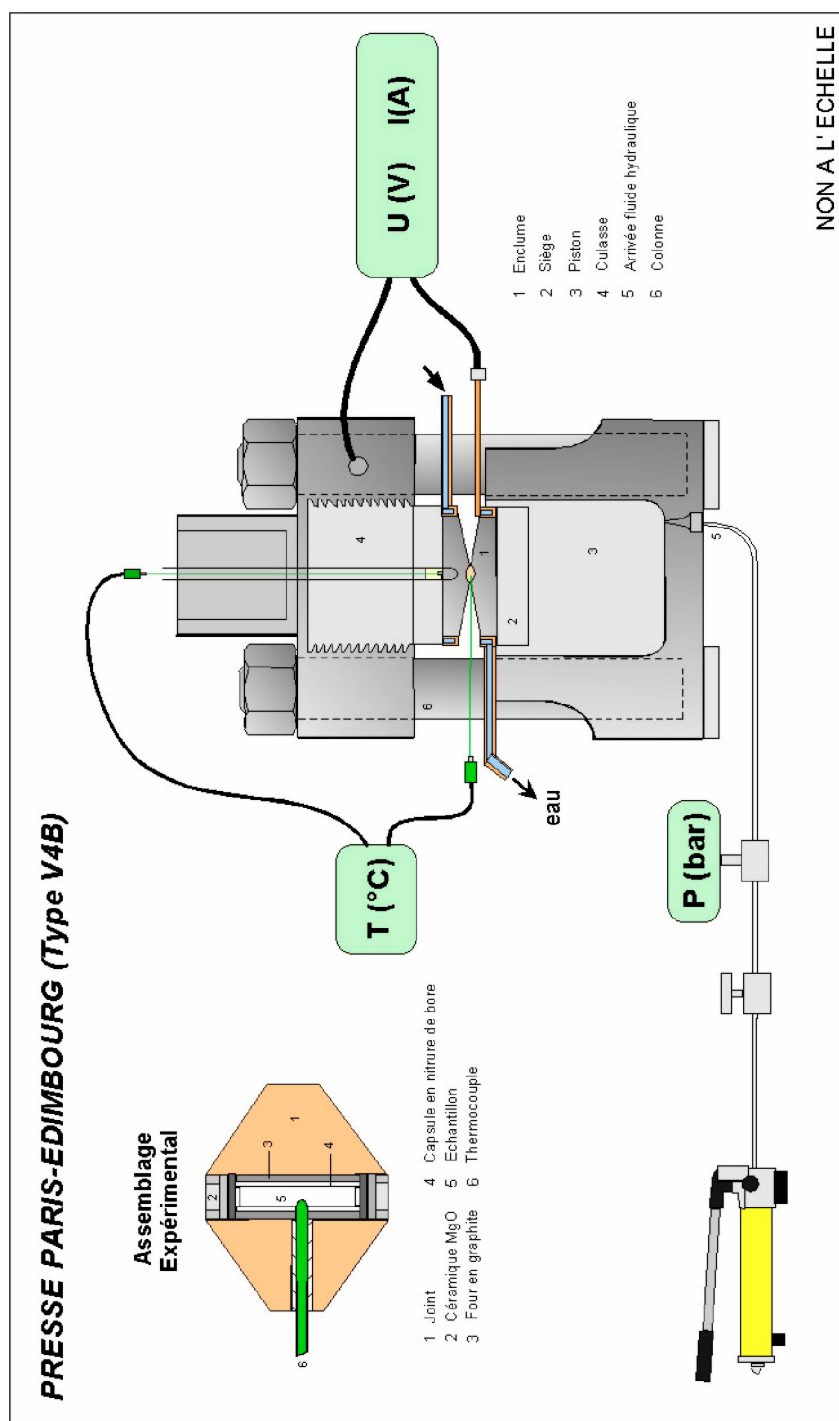
Sous pression, le joint flue et s'extrude légèrement, épouse la forme des enclumes, et assure ainsi une transmission quasi-hydrostatique de la pression à l'échantillon. Outre ses propriétés mécaniques (résistances aux hautes pressions et températures), le joint transmetteur de pression doit être un bon isolant thermique et électrique, et de faible absorption aux rayons X (*i.e.* matériau de faible numéro atomique) si l'on veut réaliser des mesures *in situ*. L'ensemble de ces caractéristiques est réuni dans un mélange de bore amorphe et de résine époxy (Mézouar, 1997; Le Godec, 1999). Il est à noter que ce joint permet de travailler en décompression, sa déformation étant quasiment élastique (Le Godec, 1999).

L'assemblage expérimental, situé au cœur du joint (Figure 2.5), comprend un dispositif de chauffage et l'échantillon, d'un volume de quelques mm<sup>3</sup>. Afin d'éviter tout échange chimique entre l'échantillon et son environnement, celui-ci est placé dans une capsule métallique, ou en nitrure de bore hexagonal (hBN) pour les expériences *in situ*.

Pour des pressions maximales certes plus modestes que pour une CED, la presse Paris-Edimbourg présente l'avantage d'un grand volume expérimental. De fait, l'acquisition de spectres de diffraction X est plus rapide, ce qui nous a permis de réaliser des études cinétiques. De même, l'analyse des échantillons après trempe est facilitée.

### – Chauffage résistif et mesure de température

Le dispositif de chauffage est un four tubulaire en graphite. Pour des pressions supérieures à 8 GPa, où le graphite se transformerait en diamant, il peut être remplacé par du chromite de lanthane (LaCrO<sub>3</sub>). Son principe repose sur l'effet Joule. Il est alimenté en courant électrique par l'intermédiaire des enclumes et des contacts électriques (disques de molybdène et de graphite, anneau d'acier; Figure 2.5). La céramique (MgO), placée à l'intérieur de l'anneau d'acier, assure l'isolation thermique et confine les hautes températures (jusqu'à 2000 K) au niveau de l'échantillon. La température peut être ajustée en quelques



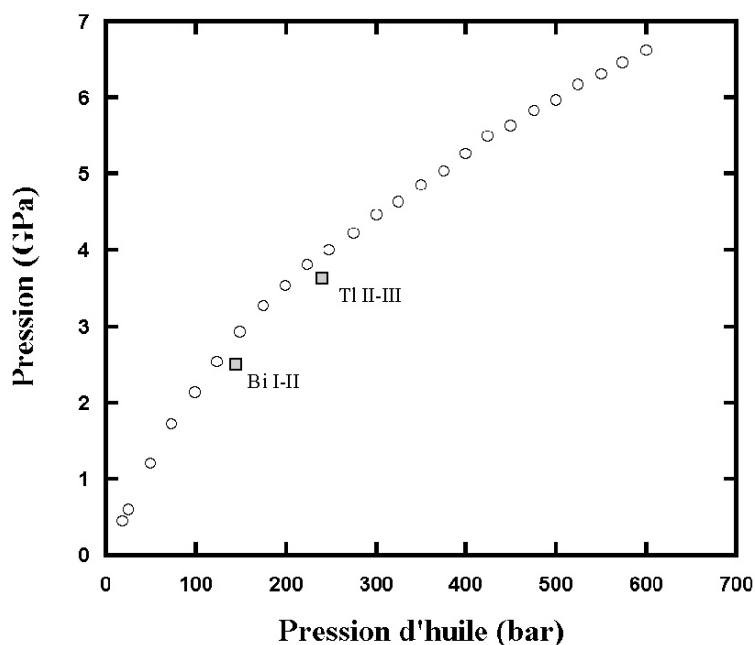
**Figure 2.5** – Schéma de la presse Paris-Edimbourg et détail de l'assemblage expérimental (d'après Besson et al., 1992)

secondes et au degré près en faisant varier la tension et l'intensité du courant électrique. Un circuit de refroidissement par eau, placé au contact des enclumes, évite les variations de pression d'huile par dilatation thermique. La température est mesurée par un thermocouple de

type K (Chromel-Alumel) placé au contact de l'échantillon (Figure 2.5). Le gradient de température au sein de l'assemblage expérimental a été calculé à 10 K/mm (Hammi, 1995). L'incertitude de la mesure de température est donc  $\pm 20$  K.

### – Calibration de la pression

Au cours d'expériences de diffraction X, la pression est mesurée à l'aide d'un calibrant interne (poudre de NaCl, Au...). En dehors de ces expériences, elle est estimée à partir de la pression d'huile sur le piston, connaissant le rendement mécanique du joint transmetteur de pression. Les joints en bore-epoxy ont fait l'objet de calibrations répétées (Mézouar, 1997; Le Godec, 1999). Toutefois, leur préparation fastidieuse et leur coût élevé les rendent mal adaptés aux expériences de synthèses. Dans ce cas précis, le bore-epoxy peut être remplacé par la pyrophyllite, un phyllosilicate naturel, facilement usinable compte tenu de sa faible dureté,  $d=2$  sur l'échelle de Mohs. Après usinage, un traitement thermique à 800°C pendant 24h, augmente la résistance de la pyrophyllite et évite un fluage excessif du joint sous pression.



**Figure 2.6** – Courbe de calibration  $P_{éch} = f(P_{huile})$  d'un joint de pyrophyllite ( $\varnothing=7mm$ ) à température ambiante.

Ronds: calibration in situ par diffraction de rayons X (LURE) sur une poudre de NaCl.  
Carrés: étalonnage des transitions polymorphiques du BiI-BiII (2,55 GPa) et TlII-TlIII (3,67 GPa), respectivement.

La calibration  $P_{ech} = f(P_{huile})$  de ces nouveaux joints a été effectuée par diverses méthodes: (i) étalonnage par les transitions polymorphiques du BiI-BiII (2,55 GPa), TIII-TIII (3,67 GPa); (ii) calibration *in situ* par diffraction X sous rayonnement synchrotron (réalisée à LURE), (iii) synthèses minérales, quartz-coésite. La courbe de calibration obtenue pour des joints de 7 mm, à température ambiante, est présentée Figure 2.6. La pyrophyllite remplace avantageusement le bore-époxy puisque la pression maximale pouvant être atteinte est légèrement supérieure. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec A. Merlen (thèse, LPMC Université Lyon1).

## 2.2 La diffraction de rayons X in situ source synchrotron

La diffraction de rayons X est une des techniques analytiques les plus utilisées dans les expériences de haute pression (pour une revue détaillée, voir Fiquet, 1999). Elle permet une multitude d'opérations, comme la détermination de structure, de symétrie et des paramètres cristallographiques d'une phase cristalline. L'utilisation d'une source synchrotron s'avère indispensable du fait de la petite taille des échantillons. Sa brillance élevée,  $10^{13}$ - $10^{20}$  photons/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0.1% bande passante pour le LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, Orsay) et l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) respectivement, permet l'acquisition de spectres en un temps très court, pouvant descendre jusqu'à 10s. Ce temps d'acquisition réduit est essentiel pour les expériences de diffraction à haute température, où il est difficile d'assurer une bonne stabilité de la température pendant plusieurs minutes. De plus, il permet l'acquisition de données résolues en temps nécessaires aux études cinétiques.

### 2.2.1 Principe

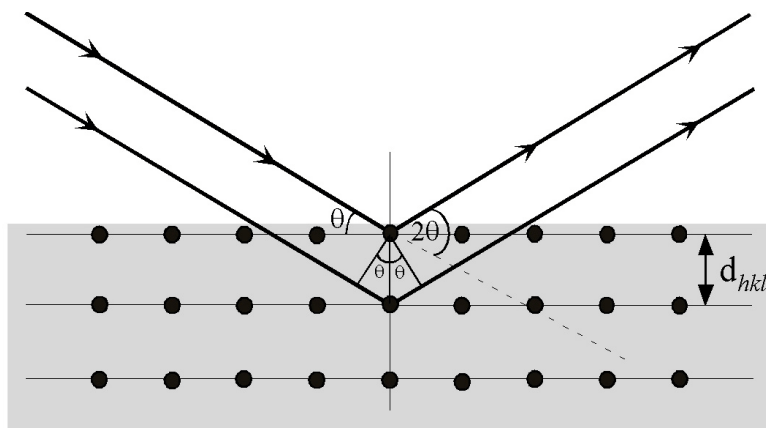
La méthode de diffraction des rayons X repose sur la diffusion élastique par un solide monocristallin, polycristallin ou une poudre, d'un faisceau de rayons X incident ( $\lambda \sim 10^{-9}$ - $10^{-11}$  m). Dans certaines conditions, les photons diffusés par différents plans atomiques parallèles interfèrent constructivement entre eux. Cette condition est décrite par la loi de Bragg (Bragg, 1949; Figure 2.7):

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda = n(hc/E)$$

avec  $d_{hkl}$  la distance entre deux plans réticulaires parallèles d'indice de Miller  $h k l$ ,  $2\theta$  l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté,  $n$  un entier et  $\lambda$  la longueur d'onde du

rayonnement incident. Cette dernière peut être exprimée en fonction de  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière, et  $E$  l'énergie du photon X.

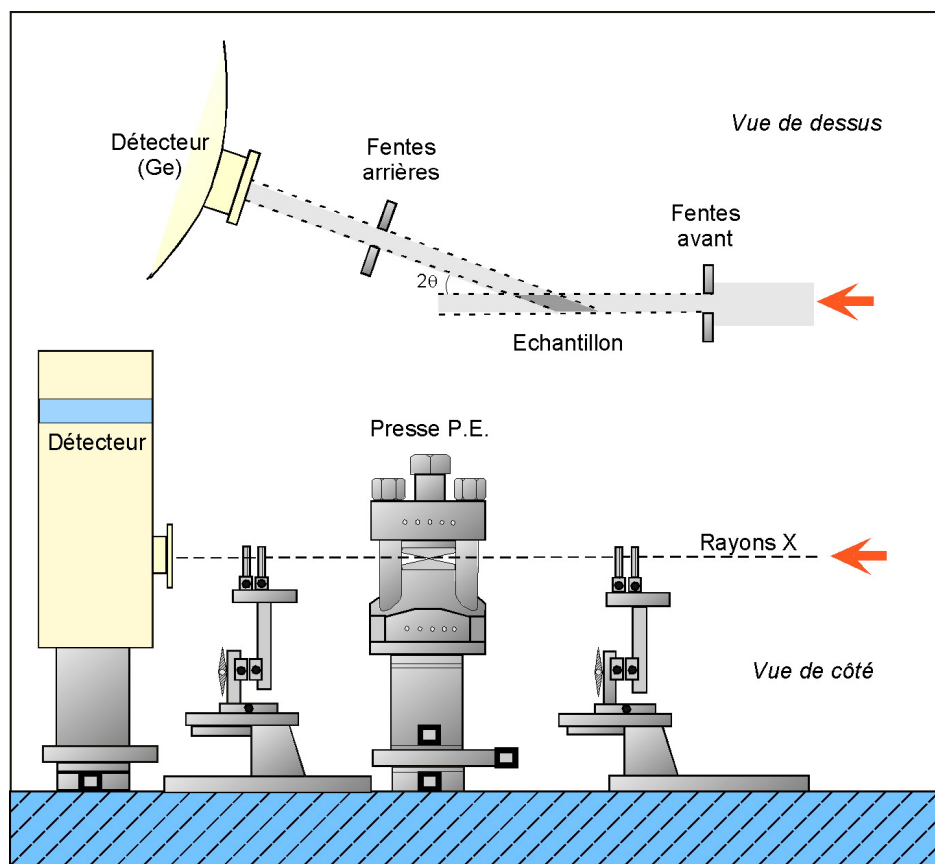
Pour un cristal donné les valeurs de  $d_{hkl}$  sont fixes. Leur mesure peut s'effectuer soit par diffraction en dispersion d'énergie, soit par diffraction en dispersion d'angle. Ces deux méthodes ont été utilisées au cours de ce travail de thèse. Leur mise en œuvre expérimentale est présentée ci-dessous.



**Figure 2.7** – Schéma d'une diffraction de Bragg sur une famille de plans  $hkl$  séparés par la distance  $d$ . La déviation du faisceau est  $2\theta$ .

### 2.2.2 La diffraction X en dispersion d'énergie

La diffraction X en dispersion d'énergie a été utilisée sur la ligne DW11 du LURE, pour l'étude cinétique de la transformation coesite-quartz (Figure 2.8). Cette technique consiste à travailler avec un faisceau polychromatique dit "blanc" (d'énergie comprise entre 10 à 60 keV), en fixant la position du détecteur à un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident de rayons X. Le faisceau incident issu de l'anneau de stockage est collimaté horizontalement et verticalement par un système de fentes avant. A sa sortie, le faisceau d'une dimension de l'ordre de quelques centaines de microns carrés ( $100\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ ), interagit avec l'échantillon mis sous haute pression et température à l'aide d'une presse Paris-Edimbourg. Les fentes arrières placées entre l'échantillon et le détecteur éliminent du faisceau diffracté les pics de Bragg provenant de l'environnement de l'échantillon. L'intensité, c'est à dire le nombre de photons arrivant sur une surface définie par unité de temps, et l'énergie des photons formant le rayonnement sont mesurées par un détecteur solide au Germanium et analysées par une carte multicanal Camberra®. Connaissant l'énergie  $E$  du photon X et l'angle de diffraction  $2\theta$ , la loi de Bragg donne accès aux distances  $d_{hkl}$  caractéristiques de la phase cristalline diffractante.



**Figure 2.8** – Dispositif de diffraction en dispersion d'énergie sur la ligne DW11 à LURE (Oct. 2001)

a) en vue de dessus, b) en vue de côté. Le faisceau polychromatique de rayons X incident est collimaté par un système de fentes avant. L'intensité et l'énergie des rayons diffractés sont enregistrés à une angle  $2\theta$  du faisceau incident par un détecteur solide au Germanium. Les fentes arrières éliminent du faisceau diffracté les pics de Bragg provenant de l'environnement de l'échantillon.

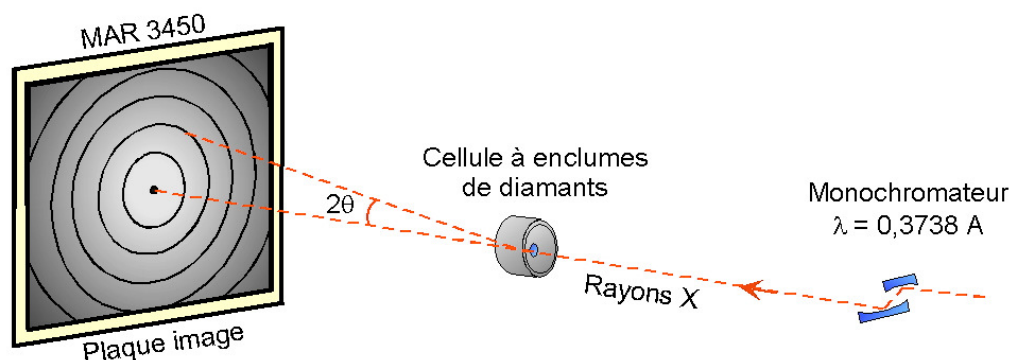
La diffraction X en dispersion d'énergie présente l'avantage d'utiliser le faisceau provenant de la source dans sa totalité, ce qui permet des mesures sur des échantillons dont les intensités de diffraction sont relativement faibles. En revanche, cette technique est très sensible aux orientations préférentielles, et sa résolution intrinsèque est médiocre du fait du type de détecteur  $\Delta E/E \sim 1\%$ .

### 2.2.3 La diffraction X en dispersion d'angle

Les expériences concernant la minéralogie des MORB à HP-HT, et la cinétique de déshydratation de l'antigorite, ont été réalisées par diffraction X en dispersion angulaire, en CED et presse Paris-Edimbourg respectivement. Ces expériences ont eu lieu sur la ligne haute

pression ID30 de l'ESRF (Figure 2.9). Le faisceau incident est monochromatique de sorte que seules certaines valeurs de  $\theta$ , correspondant à des plans ( $hkl$ ) en condition de Bragg, donnent lieu à un faisceau diffracté. Ces faisceaux diffractés sont enregistrés par une plaque image. Un échantillon polycristallin, ou une poudre, dans lesquels les grains présentent statistiquement toutes les orientations par rapport au faisceau incident, diffuse le faisceau en cônes d'angle  $2\theta$ . Leurs intersections avec le détecteur plan donne des cercles concentriques (Figure 2.9).

Le faisceau monochromatique est produit par un monocristal de silicium Si(111). Les longueurs d'onde disponibles sont comprises entre 0.12 et 0.42 Å. Ce faisceau, focalisé par un système de miroirs KB, peut atteindre une taille minimale de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  au niveau de l'échantillon. Lors du chauffage laser en CED, la taille du faisceau X est alors inférieure à l'aire chauffée par absorption laser. Ceci permet l'acquisition de spectres au niveau de la zone où règnent la température maximale et de faibles gradients thermiques. Lors de nos expériences, un alignement parfait entre le faisceau X, les rayons lasers et le système optique de mesure de la température a donc été réalisé.



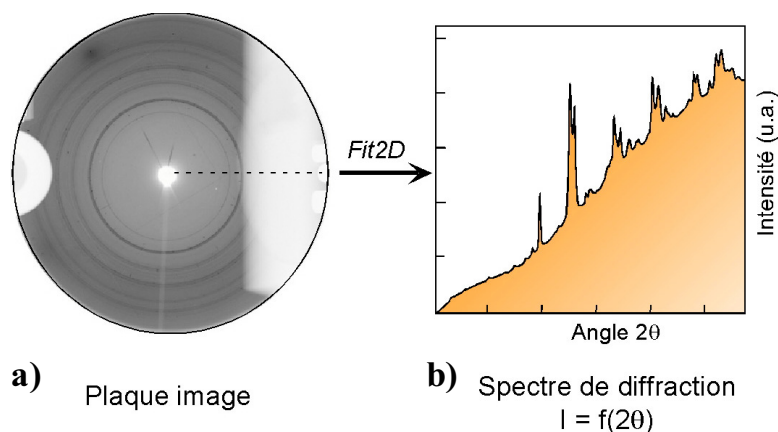
**Figure 2.9** – Dispositif de diffraction en dispersion d'angle sur la ligne ID30 de l'ESRF.

*Le faisceau incident monochromatique, produit par un monocristal de silicium Si(111), est focalisé pour atteindre une taille de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  au niveau de l'échantillon. Les cônes de diffraction, d'ouverture  $2\theta$ , sont enregistrés par une plaque image.*

Le détecteur plan utilisé est une plaque image MAR345<sup>®</sup>, de 345mm de diamètre (résolution de 3450 pixels), située à environ 30 cm de l'échantillon. L'image peut être convertie en un spectre  $I = f(2\theta)$ , en réalisant une intégration sur toutes les valeurs de  $2\theta$ , à l'aide du logiciel Fit2D (Hammersley *et al.*, 1996; Figure 2.10).

L'obtention d'une image bi-dimensionnelle donne accès à la statistique d'orientation des cristallites, et donc à l'identification d'orientations préférentielles. Ce paramètre est

important lorsque l'on utilise l'intensité des pics, comme dans le cas d'un raffinement Rietveld, ou des études cinétiques.



**Figure 2.10** – Exemple de spectre de diffraction X enregistré à 32,6 GPa, 2350 K.

a) Plaque image enregistrée par le détecteur MAR345

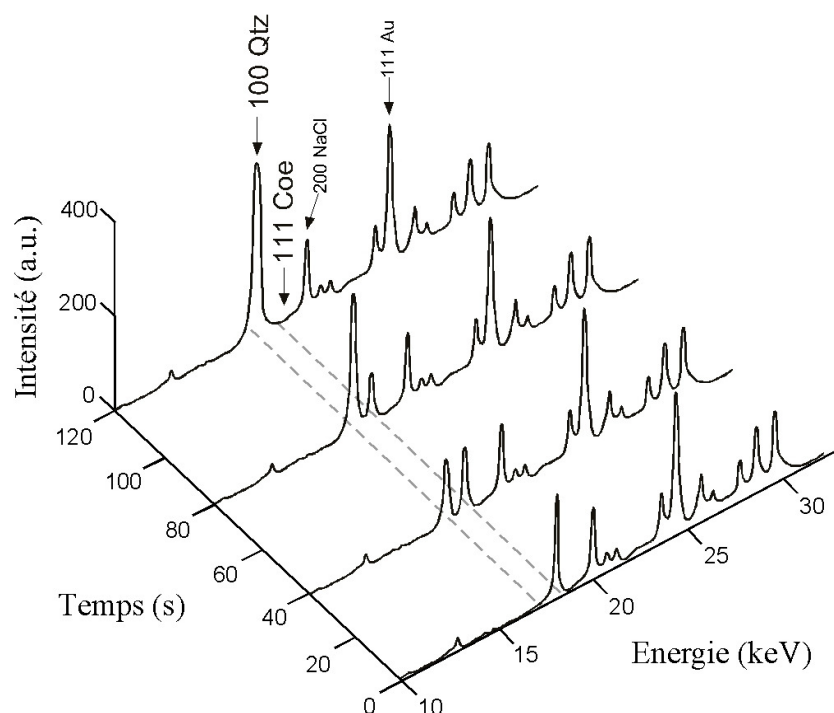
b) spectre de diffraction  $I=f(2\theta)$  obtenu après intégration de la plaque image.

#### 2.2.4 L'acquisition de données résolues en temps

Dans le cas d'un assemblage polyphasique, l'intensité des pics de diffraction associés à une phase est proportionnelle au volume de celle-ci au sein de l'assemblage. La diffraction X permet donc de suivre l'évolution cinétique d'une transformation minéralogique en réalisant des spectres à divers stades d'avancement de la réaction.

La procédure expérimentale consiste à porter une poudre à proximité des conditions P-T attendues pour la réaction, dans une presse Paris-Edimbourg. On fait ensuite varier la température ou la pression (en fonction de la pente de Clapeyron de la réaction) par petits incréments, jusqu'à l'apparition d'une nouvelle phase sur les spectres de diffraction X. Les conditions P-T sont alors maintenues constantes et des spectres enregistrés toutes les 1 à 3 min, jusqu'à la fin de la transformation. Dans le dispositif employé, la résolution temporelle est limitée par la durée d'acquisition des spectres, le temps de lecture et d'enregistrement des données. Une succession de spectres obtenue lors de l'étude de la transition coésite-quartz est présentée Figure 2.11. La procédure de traitement des données cinétiques est détaillée dans le Chapitre 3.





**Figure 2.11** – Succession de spectres de diffraction X enregistrée au cours de la transformation coésite → quartz.

Les pics de Bragg de la coésite diminuent d'intensité au cours du temps au profit de ceux du quartz.

### 2.3 Analyse chimique par sonde ionique nanoSIMS

La caractérisation d'un assemblage minéralogique passe par l'analyse chimique (éléments majeurs et traces) de ses différentes phases. La microsonde électronique est la méthode d'analyse élémentaire la plus couramment utilisée. Elle permet une analyse quantitative des éléments majeurs ( $Z > 11$ ) avec une résolution spatiale de 1-5  $\mu\text{m}$ . (pour une description détaillée, voir Heinrich, 1981 ou Reed, 1993). Cette technique est employée avec succès pour l'analyse des échantillons synthétisés en presse multi-enclumes et Paris-Edimbourg, avec des tailles de grains généralement supérieures à dix microns. Pour les échantillons de CED-chauffage laser les tailles de grains dépassent rarement un micron; des méthodes d'analyses nanométriques sont alors nécessaires. A l'heure actuelle, seule la microscopie électronique en transmission (ATEM) est utilisée pour l'analyse des éléments majeurs à une résolution spatiale sub-micronique. Cette technique nécessite toutefois un amincissement des échantillons par faisceau d'ions (Ar), ou par FIB (Focus Ion Beam). Cette préparation est difficile à réaliser dans le cas d'échantillon CED dont la taille est de 30 à

100 $\mu$ m. De plus, elle limite l'analyse à une zone réduite, de 10  $\mu$ m x 10  $\mu$ m<sup>2</sup> environ, de l'échantillon.

La sonde ionique nanoSIMS apparaît comme un outil adapté compte tenu de sa résolution spatiale intrinsèque de 50 nm, et de sa capacité à détecter des éléments en très faibles teneurs, quelques ppm (Hillion *et al.*, 1993). En collaboration avec A. El Goresy, S. Moustefaoui et P. Hoppe du Max Planck Institut für Chemistry (Mainz), nous avons entrepris le développement de cette technique à l'analyse d'échantillons de pétrologie expérimentale. Le fonctionnement de la sonde nanoSIMS 50 Cameca<sup>®</sup>, et la procédure d'acquisition des données sont exposés ci-dessous. Le traitement des cartographies ioniques et les résultats préliminaires de l'analyse chimique quantitative sont présentés dans le Chapitre 3.

### 2.3.1 Principe et appareillage

La sonde ionique repose sur la détection des ions secondaires émis lors du bombardement d'un échantillon par un faisceau d'ions de haute énergie (Slodzian, 1964). La séparation des ions secondaires en fonction de leur rapport masse/charge s'effectue par spectrométrie de masse. C'est pourquoi on parle aussi d'analyse SIMS, pour Secondary Ion Mass Spectrometry.

Une sonde ionique (Figure 2.12) est constituée d'une source d'ions primaires, d'une colonne optique qui génère un faisceau d'ion primaire finement focalisé, d'un système d'extraction des ions secondaires depuis la surface de l'échantillon vers un secteur électrostatique qui filtre les ions en énergie, enfin d'un secteur électromagnétique et d'un système de comptage des ions. Chacun de ces dispositifs est présenté succinctement ci-dessous. Pour plus de détail, on pourra se référer à Hinton (1995).

#### – Source et faisceau primaire

Deux types de source ionique sont disponibles sur la sonde Cameca<sup>®</sup> nanoSIMS 50. Une source duoplasmatron qui produit un faisceau d'ions primaires O<sup>-</sup>, O<sup>2+</sup> ou Ar<sup>+</sup>; et une source d'ions césium Cs<sup>+</sup>. Le choix de la source dépend en particulier du rendement d'ionisation et de la taille du faisceau désirés. Pour l'analyse de silicates, nous avons utilisé un faisceau d'ions O<sup>-</sup> qui conduit à un bon rendement d'ionisation. L'originalité de la sonde nanoSIMS 50 réside dans la configuration co-axiale entre faisceau primaire et secondaire qui réduit la taille du spot d'analyse pour un courant donné (Figure 2.12). Pour des ions O<sup>-</sup>, un courant de 100 pA a permis d'atteindre une taille d'analyse de 350nm.

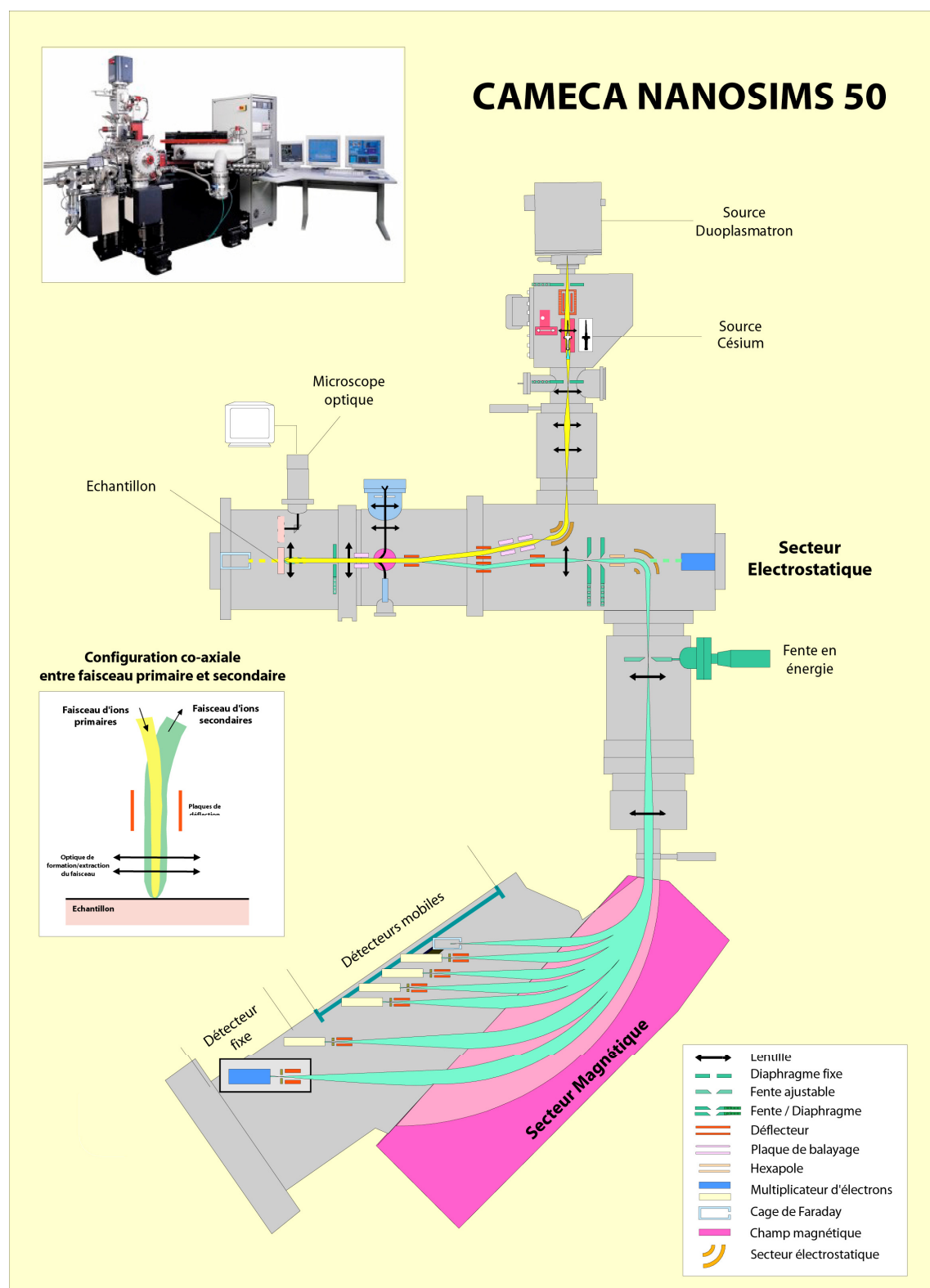
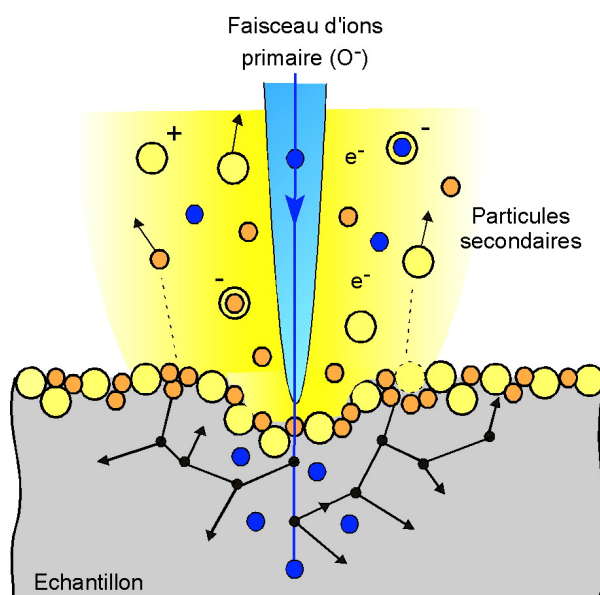


Figure 2.12 – Schéma de la sonde Caméca® nanoSIMS 50

### – Echantillon et faisceau secondaire

Le bombardement de la surface de l'échantillon par les ions de haute énergie (5 à 30 keV) crée une cascade de collision qui conduit à la pulvérisation de la zone d'impact (Figure 2.13). Lors de cette ablation de nombreuses particules sont éjectées: ions secondaires, particules mono- et poly-atomiques, électrons, photons. Elles forment le faisceau secondaire qui est constitué d'espèces positives, négatives et neutres, avec pour chacune une énergie cinétique allant de 0 à quelques centaines d'eV. Les ions secondaires représentent en général moins de 1% de l'ensemble de ces particules. Le rendement d'ionisation dépend de la nature de l'élément, des effets de matrice, et de la nature du faisceau primaire.

Pour extraire les ions secondaires, on applique une tension d'accélération (différence de potentiel) de 1-10 kV entre l'échantillon et une électrode reliée à la terre (Figure 2.12). En fonction de sa polarité, on peut extraire les ions positifs ou négatifs. Dans notre cas, les ions négatifs ont été extraits pour former le faisceau secondaire. Les ions secondaires sont ensuite focalisés avant leur entrée dans le secteur électrostatique. Le système d'extraction doit permettre une transmission maximale des ions afin d'améliorer la limite de détection.



**Figure 2.13** – Formation des ions secondaires par ablation ionique (source  $O^-$ ).

*Le faisceau d'ions primaire produit des espèces ioniques mono- et poly-atomiques de l'échantillon, ainsi que des électrons et des photons. Les espèces ioniques sont extraites pour former le faisceau secondaire.*

### – Secteur électrostatique ou la sélection en énergie

Le faisceau d'ions secondaires est non seulement constitué d'ions élémentaires, mais aussi d'ions "moléculaires" formés par combinaison des éléments présents dans la matrice, en particulier avec l'oxygène. Les espèces polyatomiques ayant une énergie cinétique beaucoup plus faible que les espèces monoatomiques, elles vont subir une forte déviation au sein du secteur électrostatique. En limitant l'ouverture de la fente de sortie (= fente en énergie), on sélectionne les ions élémentaires. Cette sélection en énergie réduit donc les problèmes d'interférences de masse.

### – Secteur électromagnétique ou la séparation des masses

En appliquant un champ magnétique d'induction  $B$  perpendiculairement à la direction du faisceau, le secteur magnétique sépare les ions en fonction de leur rapport masse ( $m$ )/charge ( $q$ ) selon des trajectoires circulaires de rayon de courbure  $R$ :

$$R = B \cdot (2 \cdot m \cdot V / q)^{1/2}$$

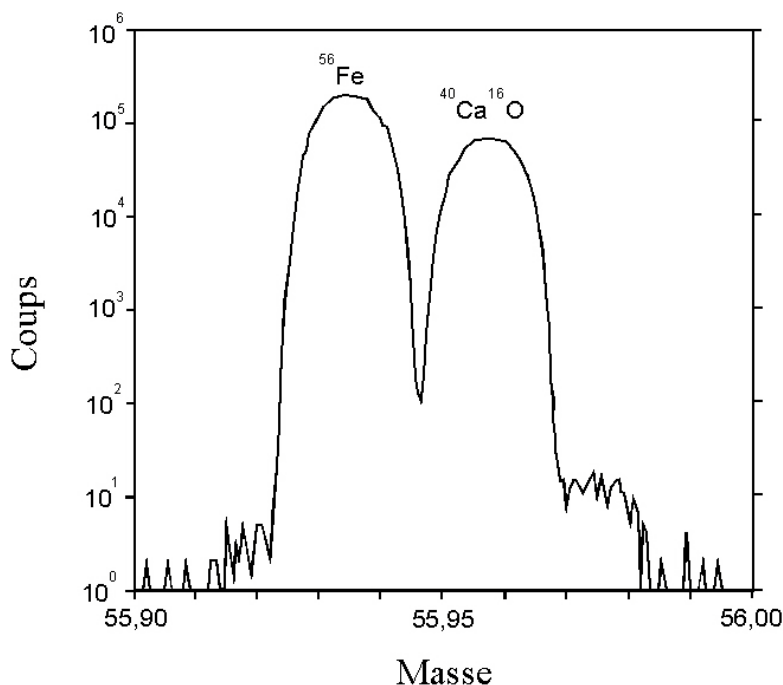
où  $V$  est la différence de potentiel appliquée lors de l'extraction du faisceau d'ions.

Les interférences isobariques entre ions élémentaires et moléculaires (par exemple entre  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ : 55,95795 uma et  $^{56}\text{Fe}$ : 55,93491 uma) sont fréquentes lorsque l'on travaille sur des silicates. Pour limiter ces interférences on peut optimiser la résolution de masse, définie comme  $M/\Delta M$ , où  $\Delta M$  est la différence de masse entre deux espèces de masse  $M$  telle que la vallée séparant les deux pics de même intensité est au moins égale à 10% de la hauteur du pic (Figure 2.14). La résolution d'un spectromètre est une fonction du rapport  $R/s$ , où  $s$  est l'ouverture de la fente d'entrée. Par conséquent, le pouvoir de résolution peut être augmenté en réduisant  $s$ , aux dépens de l'intensité du faisceau secondaire. Dans le cas de  $^{56}\text{Fe}$  et  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ , la différence de masse est de 23,04 mmu et une résolution de masse de 2430 ( $56/0,02304$ ) est nécessaire pour différencier les deux pics. Pour une résolution de masse de 5000 on voit donc une claire vallée entre les deux pics (Figure 2.14). La sonde nanoSIMS50 peut atteindre une résolution de masse de 8000.

### – Comptage des ions

L'intensité des ions secondaires associée à chaque masse (nb de coups/s) est mesurée grâce à un collecteur de type cage de Faraday ou multiplicateur d'électrons. Le spectromètre de masse de la sonde nanoSIMS 50 opère en mode multi-collection avec 5 collecteurs mobiles et 1 collecteur fixe.

Pour obtenir une image ionique, le faisceau primaire balaye la surface de l'échantillon (mode raster) et un programme informatique enregistre l'intensité des ions secondaires en fonction de la position du faisceau. Une analyse tridimensionnelle peut ainsi être réalisée en collectant une série d'images au cours de l'ablation de l'échantillon.



**Figure 2.14** – Spectre de résolution de masse entre Fe et CaO à la masse 56.

Pour une résolution de masse de 5000, les deux pics sont clairement résolus. La résolution de masse de la Cameca<sup>®</sup> nanoSIMS 50 peut atteindre 8000.

### 2.3.2 Procédure analytique

#### – Préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon est délicate compte tenu de la taille réduite des échantillons de pétrologie expérimentale (de quelques dizaines de microns à quelques millimètres) et des contraintes de l'analyse SIMS. L'échantillon doit présenter une surface plane, polie, conductrice, et être inclus dans un matériau ne dégazant pas sous ultra-vide, c'est à dire  $10^{-9}$ - $10^{-11}$  mbar. Il est avantageux d'inclure plusieurs échantillons dans un même montage, de manière à réduire les temps de pompage nécessaires pour atteindre l'ultra-vide.

Les échantillons issus de synthèse en CED - chauffage laser ont été inclus dans une résine époxy (Körapox 439 comp. A & B) préalablement dégazée par un chauffage à 60°C. Après solidification, le plot ainsi obtenu est soigneusement poli pour amener le (les)

échantillon(s) à l'affleurement. Pour le polissage final, des poudres diamantées (jusqu'à 1/20  $\mu\text{m}$ ) sont nécessaires compte tenu de l'extrême dureté des phases minérales synthétisées. Avant métallisation, la surface de l'échantillon est nettoyée à l'alcool afin d'enlever les composés chimiques et les impuretés issus du polissage.

Le bombardement d'un matériau isolant par le faisceau primaire induit un chargement de la surface qui doit être dissipé par la présence d'une couche conductrice. Cette métallisation permet aussi de porter l'échantillon à un voltage élevé pour l'extraction des ions secondaires. Une fine couche de carbone (10-30 nm) a donc été déposée à la surface de l'échantillon.

Après préparation, l'échantillon doit être maintenu, tant que possible, dans des conditions de vide pour éviter l'adsorption de vapeur d'eau à sa surface qui favoriserait la formation d'ions moléculaires. Dans tous les cas, avant de débiter l'analyse, la surface de l'échantillon est balayée par le faisceau d'ions afin de la nettoyer des dernières impuretés.

### – Configuration de la multi-collection

Pour obtenir une analyse chimique la plus complète possible, de nombreux isotopes doivent être mesurés. La multi-collection rend cette analyse beaucoup plus rapide. Pour une valeur du champ magnétique  $B$ , les détecteurs mobiles sont positionnés sur les masses désirées. Plusieurs champs magnétiques successifs sont parfois nécessaires pour mesurer l'ensemble des isotopes. La position des détecteurs associée à chaque champ  $B$  est alors enregistrée dans le système d'acquisition, de sorte que la mesure s'effectue de manière automatique. Le Tableau 2.1 présente une des séquences d'analyse réalisée.

Champ magnétique (T)	Détecteur mobile 1	Détecteur mobile 2	Détecteur mobile 3	Détecteur mobile 4	Détecteur fixe 5
2112	$^{30}\text{Si}$	$^{44}\text{Ca}$	$^{51}\text{V}$	-	-
2232	-	-	-	-	$^{85}\text{Rb}$
2245	-	-	-	-	$^{86}\text{Sr}$
2297	-	$^{52}\text{Cr}$	$^{60}\text{Ni}$	-	$^{90}\text{Zr}$
2800	-	-	$^{89}\text{Y}$	$^{93}\text{Nb}$	$^{133}\text{Cs}$

**Tableau 2.1** – Exemple de séquence d'analyse à la sonde Cameca nano-Sims 50. La position des détecteurs est fixée en fonction des masses à mesurer. L'analyse s'effectue par cinq champs magnétiques successifs.

### – Résolution spatiale

La résolution spatiale d'une image ionique (*i.e.* taille du pixel) est reliée à la taille du faisceau d'ions incident. Le diamètre de ce faisceau primaire est choisi en fonction de la taille de la zone à analyser, de la concentration de l'isotope à mesurer, et du temps d'acquisition. Le rendement d'ionisation de l'élément, la transmission des ions au sein du spectromètre, le bruit de fond des détecteurs ... sont aussi à prendre en compte. Pour mesurer un isotope en faible concentration sur une zone de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , par exemple  $^{86}\text{Sr} \sim 100$  ppm dans nos échantillons, il a été nécessaire de dégrader la taille du faisceau incident à  $1 \mu\text{m}$ , pour obtenir un temps d'acquisition de l'ordre de 20 min. A l'inverse, pour un élément majeur, un faisceau de 350 nm a pu être utilisé avec un temps d'analyse de 11 min. Il convient donc à l'analyste de choisir la résolution spatiale la plus adaptée.



## Bibliographie

- Andrault, D., Fiquet, G., Itie, J.P., Richet, P., Gillet, P., Haeusermann, D., Hanfland, M. (1998) Thermal pressure in the laser-heated diamond-anvil cell: an X-ray diffraction study, *Eur. J. Mineral.*, **10**, 931-940.
- Andrault, D., Fiquet, G. (2001) Synchrotron radiation and laser heating in a diamond-anvil cell, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 1283-1288
- Benedetti, L.R., Loubeyre, P. (2004) Temperature gradients, wavelength-dependent emissivity, and accuracy of high and very-high temperatures measured in the laser-heated diamond cell. *High Pressure Res.*, **24**, 423-445.
- Besson, J.M., Nelmes, R.J. & Hamel, G. (1992). Neutron powder diffraction above 10 GPa. *Phys. B, Con. Mat.*, **180 & 181B**, 907-923.
- Boehler, R., Chopelas, A. (1991) A new approach to laser heating in high pressure mineral physics, *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 1147-1150.
- Bragg, W.L. (1949) *The crystalline state: a general survey*, G. Bell & Sons Ltd., London, pp 352.
- Chervin, J.C., Canny, B., Besson, J.M., Pruzan, J.M. (1995) A diamond anvil cell for IR microspectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 2595-2598.
- Chervin, J.C., Peyronneau, J. (1997) Technologies des Hautes Pressions, *Résumés des conférences et communications présentées au 1<sup>er</sup> Forum Technologiques des Hautes Pressions*, CNRS Ed., Paris, pp. 280.
- Couzinet, B., Dahan, N., Hamel, G., Chervin, J.C. (2003) Optically monitored high-pressure gas loading apparatus for diamond anvil cells, *High Pressure Res.*, **23**, 409-415.
- Fiquet, G. (1999) Diffraction des rayons X et des neutrons, in Chervin J.C., Argoud, R., Le Floch S. (Eds), *Recueil des conférences présentées au 2<sup>ème</sup> forum de technologie des hautes pressions*, CNRS Ed., Paris, 27-51.
- Fiquet, G., Andrault, D. (1999) Powder X-ray diffraction under extreme conditions of pressure and temperature, *J. Synchro. Rad.*, **6**, 81-86.
- Forman, R.A., Piermarini, G.J., Barnett, J.D., Block, S. (1972) Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence, *Science* **176**, 284-285.
- Gillet, P., Fiquet, G., Daniel, I., Reynard, B. (1993) Raman spectroscopy at mantle pressure and temperature conditions. Experimental set-up and the exemple of CaTiO<sub>3</sub> perovskite, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1931-1934.
- Hammersley, A.P., Svensson, S.O., Hanfland, M., Fitch, A.N., Häusermann, D. (1996) Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan, *High Pressure Res.*, **14**, 235-248.
- Hammi, Y. (1995). Calcul par éléments finis de l'équilibre thermique d'un four à résistance de graphite, *Rapport de DEA*, Paris VII University.
- Hemley, R.J., Zha, C.S., Jephcoat, A.P. (1989) X-ray diffraction and equation of state of solid neon to 110 GPa, *Phys. Rev. B*, **39**, 1820-1827.
- Heinrich, K.J.F. (1981) *Electron Beam X-Ray Microanalysis*, Van Nostrand Rheinold, New York.

- Hillion, F., Daigne, B., Girard, F., Slodzian, G. (1993) A new high performance instrument: the CAMECA NanoSIMS 50, *Proceedings of SIMS IX, Yokohama*, 254.
- Hinton, R.W. (1995) Ion microprobe analysis in geology, in Potts, P.J., Bowles, J.F.W., Reed, S.J.B., Cave, M.R. (Eds), *Microprobe techniques in the Earth sciences*, Chapman & Hall, London, 235-289.
- Le Godec, Y. (1999) Etude du nitrure de bore sous hautes pression et température, *Thèse de doctorat*, Université Paris VII.
- Liu, J. Zhang, J., Flesch, L., Li, B., Weidner, D.J., Liebermann, R.C. (1999) Thermal equation of state of stishovite, *Phys. Earth Planet. Int.*, **112**, 257-266.
- Mao, H.K., Wu, Y., Chen, L.C., Shu, J.F., Jephcoat, A.P. (1990) Static compression of iron to 300 GPa and alloy to 260 GPa: Implications for composition of the core, *J. Geophys. Res.*, **95**, 21737-21742.
- Mézouar, M. (1997) Etude du diagramme de phase de l'antimoniure d'indium InSb sous hautes pression et température, *Thèse de doctorat*, Université Paris VII.
- Reed, S.J.B. (1993) *Electron Microprobe Analysis*, 2<sup>nd</sup> Ed, Cambridge University Press, Cambridge.
- Schaefer, M.W., Skelton, E.F., Schiferl, D. (1988) High-temperature diamond anvil cell studies using synchrotron radiation, in Augustithis, A.A. (Ed.), *Synchrotron radiation applications in mineralogy and petrology*, Theophrastus Publication, Athens, 13-32.
- Shim, S.H., Duffy, T.S., Shen, G. (2000) The stability and P-V-T equation of state of CaSiO<sub>3</sub> perovskite in the Earth's lower mantle, *J. Geophys. Res.*, **105(B11)**, 25955-25968.
- Slodzian, G. (1964) Etude d'une méthode d'analyse locale chimique et isotopique utilisant l'émission ionique secondaire, *Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle*, Université Paris VII, *Ann. Phys.*, **9**, 591-648.
- van Valkenburg, A., Visual observations of high pressure transitions, *Rev. Sci. Instrum.*, **33**, 1462 (1962).
- Weir, C.E., Lippincott, E.R., van Valkenburg, A., Bunting, E.N. (1959) Infrared studies in the 1-to 15-micron region to 30,000 atmospheres, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **63A**, 55-62.
- Xu, J., Mao, H., Bell, P.M. (1986) High-pressure ruby and diamond fluorescence observations at 0.21 to 0.55 terapascal, *Science*, **232**, 1404-1406.
- Zha, C.S., Bassett, W.A. (2003) Internal resistive heating in diamond anvil cell for in situ X-ray diffraction and Raman scattering, *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 1255-1262.



# Chapitre 3

## Traitement des données

### Sommaire

---

- 3.1 Traitement des données de diffraction X
    - 3.1.1 Identification des phases
    - 3.1.2 Volume des phases
    - 3.1.2 Proportion de phases par raffinement Rietveld
  - 3.2 Analyse des données cinétiques de diffraction X
    - 3.2.1 Construction des diagrammes d'avancement de réaction  $\xi(t)$
    - 3.2.2 Théorie cinétique de la nucléation et de la croissance
    - 3.2.3 Détermination des mécanismes de réaction
    - 3.2.4 Vitesses de croissance
    - 3.2.5 Extrapolation des données cinétiques
    - 3.2.6 Facteurs influant sur la cinétique des réactions
  - 3.3 Développement de l'analyse nanoSIMS aux échantillons de pétrologie expérimentale
    - 3.3.1 Description des échantillons analysés
    - 3.3.2 Les cartographies ioniques
    - 3.3.3 De la cartographie ionique à l'analyse quantitative
    - 3.3.4 Comparaison des analyses ioniques et électroniques
    - 3.3.5 Perspectives
-



### 3.1 Traitement des données de diffraction X

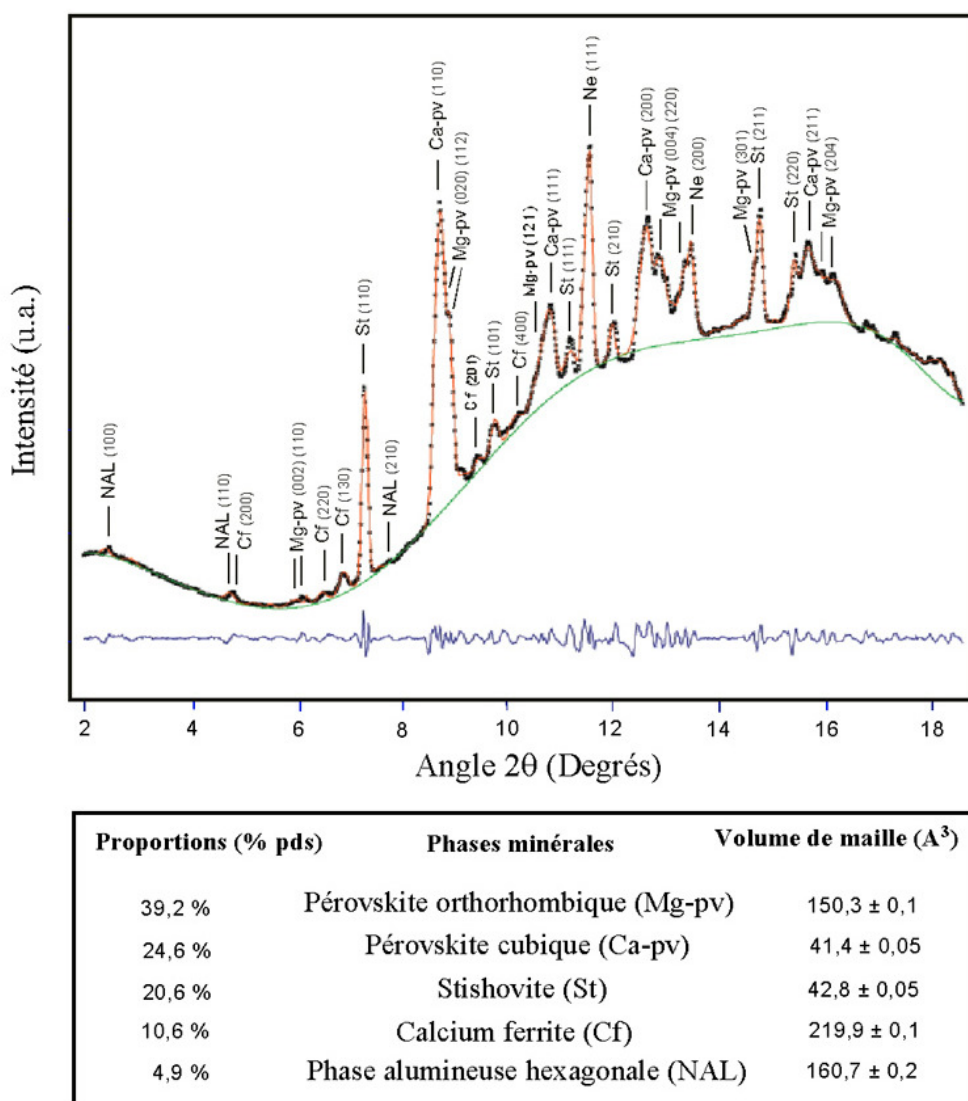
La diffraction de rayons X offre une caractérisation structurale complète d'un échantillon polycristallin, depuis l'identification des phases diffractantes et de leurs paramètres de maille, jusqu'à leurs proportions au sein de l'assemblage. En collectant des données de diffraction X *in situ* dans une large gamme de pression et température, il est possible de suivre l'évolution du volume d'une phase (mesure d'équations d'état), ou de construire des diagrammes de phases. Nous détaillons ci-dessous la procédure analytique qui permet d'extraire ces informations des spectres de diffraction  $I=f(2\theta)$ .

#### 3.1.1 Identification des phases

Les spectres de diffraction X (Figure 3.1) montrent une succession de pics situés à des valeurs discrètes de  $2\theta$ , convolués par un bruit de fond continu dû à la diffusion Compton par les diamants, et l'assemblage expérimental. La première étape de traitement des spectres consiste à ajuster ce bruit de fond à l'aide d'une fonction polynomiale, et à le soustraire aux données.

Dans le cas d'un système multi-phasé, les valeurs de  $2\theta$  pour chaque pic correspondent aux  $d_{hkl}$  des phases diffractantes (Loi de Bragg, voir Chapitre 2). L'examen attentif des spectres permet donc d'identifier les phases en présence. Pour cette procédure d'indexation des pics, le logiciel GSAS<sup>®</sup> (General Structure Analysis System; Larson & von Dreele, 1994) a été utilisé. Ce logiciel compare les données de diffraction au spectre théorique d'une phase dont on suppose la présence *a priori* au sein de l'assemblage. Une base de données des structures cristallines est disponible à cet effet sur le site de la *Mineralogical Society of America*: <http://www.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>. Le choix de ces phases *a priori* repose sur les résultats d'études pétrologiques antérieures; il peut être aussi guidé par l'analyse chimique des phases synthétisées. Parfois, les phases observées ne sont pas répertoriées. La

détermination de leurs structures (symétrie et groupe d'espace) pourra alors être réalisée grâce à la position de leurs pics de diffraction. Au final, on retiendra le nombre minimum de phases cristallines permettant d'expliquer l'ensemble des pics de diffraction. Cette procédure d'indexation peut parfois être délicate compte tenu des éventuels recouvrements de pics entre les différentes phases.



**Figure 3.1** – Détermination de l'assemblage minéralogique, des proportions et des volumes de maille de chacune des phases par raffinement d'un spectre de diffraction X.

Le spectre de diffraction X est celui d'un échantillon de MORB (éch. LCC) porté à 42,1 GPa et 2200 K.

La Figure 3.1 illustre l'indexation d'un spectre de diffraction X réalisé dans le cadre de l'étude de la pétrologie des MORB à HP-HT (CED-chauffage laser). Outre le milieu transmetteur de pression, le néon, on retrouve cinq phases: deux structures pérovskite, l'une orthorhombique, l'autre cubique, la stishovite et deux phases alumineuses: l'une de structure calcium ferrite, l'autre de structure hexagonale.

### 3.1.2 Volume des phases

Les phases de l'assemblage minéralogique étant identifiées, on procède au raffinement de leurs paramètres de mailles ( $a, b, c$  et  $\alpha, \beta, \gamma$ ). Pour ce faire, un ajustement de type LeBail est réalisé à l'aide du logiciel GSAS. Il optimise les paramètres de maille de manière à minimiser l'écart entre les positions ( $2\theta$ ) des pics de diffraction observées et théoriques. Le raffinement LeBail (Le Bail, 1976) a l'avantage d'utiliser l'ensemble des pics de diffraction de chaque phase, sans tenir compte de leurs intensités relatives. Les paramètres de maille, et donc le volume molaire, sont ainsi déterminés avec une incertitude de l'ordre de  $10^{-5}$  (Figure 3.1).

### 3.1.2 Proportion de phases par raffinement Rietveld

L'intensité des pics de diffraction associés à une phase est une fonction de son volume au sein de l'assemblage. Il est donc possible de déterminer la proportion des différentes espèces cristallines en réalisant un raffinement des intensités par la méthode de Rietveld (Rietveld, 1969). Le pourcentage massique  $w_i$  de chacune des phases cristallines  $i$  de l'assemblage est calculé selon la relation:

$$w_i = (S_i M_i V_i) / \sum_j (S_j M_j V_j)$$

où  $M_i$  et  $V_i$  sont respectivement la masse et le volume de la maille élémentaire.  $S_i$  est un paramètre d'échelle optimisé pour chaque phase au cours du raffinement. La condition de normalisation est  $\sum w_i = 1$ .

Le calcul des proportions de phases implique de connaître la masse, c'est à dire la chimie en éléments majeurs, des différentes mailles élémentaires. Bien que l'on puisse considérer une chimie *a priori*, il est préférable d'utiliser la chimie exacte des phases. Pour les phases synthétisées à partir de MORB, la chimie de phases similaires reportée dans la littérature a été utilisée. La Figure 3.1 présente les résultats du raffinement Rietveld du spectre présenté ci-dessus. L'incertitude relative à cette quantification est de l'ordre de 6 % pour chacune des phases. Elle est principalement reliée à l'existence de recouvrements entre les



pics. La présence d'une phase minérale peut être détectée à partir d'une abondance de 2 à 3 % pds. Cette limite de détection varie cependant en fonction de l'amplitude du bruit de fond.

Les mesures de volume molaire ( $V$ ), pour différentes conditions P-T, permettent de déterminer l'équation d'état  $f(P, V, T)=0$  d'une phase cristalline. Ces équations d'état jouent un rôle fondamental dans la construction des modèles minéralogiques de Terre. L'interprétation des profils sismologiques repose en effet sur les paramètres élastiques des phases déduits des équations d'état.

Dans notre étude sur la pétrologie des MORB à HP-HT, la détermination des phases présentes sur les spectres de diffraction X et de leur proportions respectives, permet de construire un diagramme de phase. En associant le volume de maille, la proportion et la composition chimique de chacune de ces phases, la densité d'un MORB aux conditions de la zone de transition et du manteau inférieur est estimée (voir Chapitre 6).

### 3.2 Analyse des données cinétiques de diffraction X

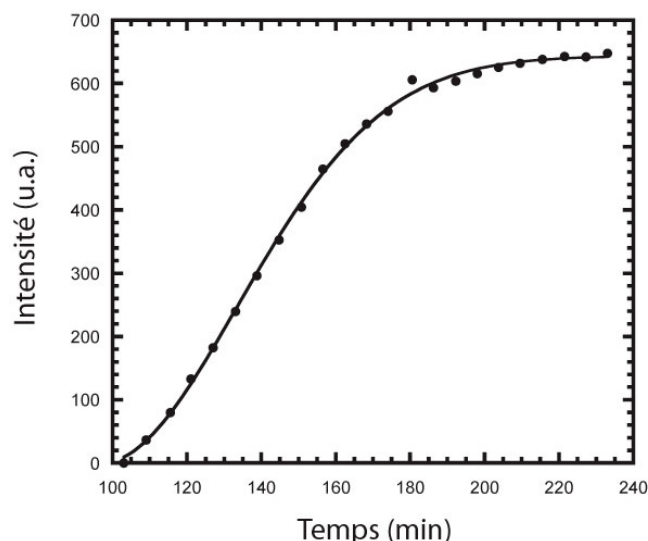
La diffraction de rayons X *in situ* sous rayonnement synchrotron est un outil particulièrement bien adapté à l'étude expérimentale des cinétiques de réaction, puisqu'elle permet le suivi, en temps réel, d'une transformation minéralogique (voir Chapitre 2). Ces données cinétiques sont analysées à l'aide de modèles simples de nucléation-croissance, afin d'établir une loi cinétique de la transformation, applicable à des exemples naturels. Le passage des données de diffraction X à la loi cinétique est détaillé ci-dessous.

#### 3.2.1 Construction des diagrammes d'avancement de réaction $\xi(t)$

L'intensité des pics de diffraction d'une phase étant proportionnelle à son abondance au sein d'un assemblage polycristallin, il est possible de suivre l'avancement d'une réaction en enregistrant une succession de spectres de diffraction X au cours du temps. La procédure expérimentale a été exposée dans le Chapitre 2.

L'avancement de la réaction ( $\xi$ ) au cours du temps ( $t$ ) est estimé à partir de l'intensité relative des pics de diffraction des réactifs et des produits. Pour ce faire, la position et l'intensité des pics ont été déterminées par ajustement des spectres (après soustraction du bruit de fond) avec des fonctions gaussiennes. Les intensités observées sont normalisées par l'intensité du faisceau incident et le temps de comptage. L'intensité d'une raie de fluorescence X (par exemple la raie  $\beta_4 L_I M_{II}$  de l'Au) peut également servir à cette normalisation, puisque elle ne dépend que des conditions d'acquisition des spectres. De manière à s'affranchir des

effets d'orientations préférentielles, les intensités de plusieurs pics de Bragg d'une même phase peuvent être additionnées. On construit ainsi, pour chaque phase impliquée dans la réaction, une courbe décrivant l'évolution de l'intensité ( $I$ ) de ses pics au cours du temps ( $t$ ). La Figure 3.2 présente une de ces courbes  $I(t)$  obtenue lors de la décomposition de l'antigorite.



**Figure 3.2** – Courbe  $I(t)$  décrivant la déstabilisation de l'antigorite à  $P=4,1$  GPa et  $T=530^\circ\text{C}$ .

L'échelle des intensités est inversée. Les intensités des pics de diffraction (001) (102) (601) de l'antigorite ont été additionnées afin de s'affranchir des effets d'orientations préférentielles.

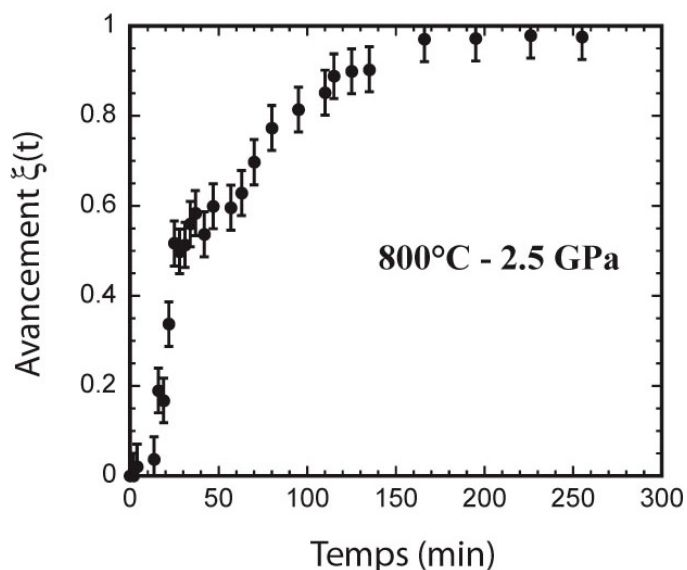
L'avancement de la réaction  $\xi(t)$  décrit l'évolution de la fraction volumique d'une phase (réactif ou produit) au cours du temps. Sa valeur est comprise entre 0, lorsque la réaction n'a pas débutée, et 1, lorsque la réaction s'achève. Il est calculé selon la formule:

$$\xi(t) = I_{at} / I_{amax}$$

avec  $I_{at}$  l'intensité des pics de diffraction de la phase  $a$  au temps  $t$ , et  $I_{amax}$  cette même valeur lorsque la transformation est achevée. Dans le cas d'une réaction de décomposition  $\xi(t) = 1 - (I_{at} / I_{amax})$ . Pour calculer l'avancement de la réaction  $\xi(t)$  il est donc nécessaire de connaître  $I_{amax}$ . Cette valeur peut être difficile à déterminer lorsque la réaction n'est pas complète. Dans une telle situation, la valeur de  $I_{amax}$ , pour un temps infini, est estimée par ajustement des données  $I(t)$  à l'équation d'Avrami (voir ci-dessous).

Un exemple de diagramme d'avancement de réaction pour la transition coesite-quartz est présenté Figure 3.3. Ces données montrent une très bonne résolution temporelle, et une

faible incertitude sur la valeur de  $\xi$ , de l'ordre de 0,05 à 0,1. Cette incertitude correspond à la propagation de l'erreur sur l'ajustement des intensités de pics.



**Figure 3.3** – Diagramme d'avancement ( $\xi$ ) de la réaction coésite-quartz au cours du temps ( $t$ ), à 800°C et 2,5 GPa.

### 3.2.2 Théorie cinétique de la nucléation et de la croissance

Une transformation minéralogique est le résultat combiné de phénomènes de nucléation et de croissance. La nucléation est le processus atomique par lequel les atomes de la phase métastable s'organisent en nuclei de la phase stable. Le grossissement ultérieur de ces nuclei correspond au processus de croissance. L'avancement d'une réaction est limité par la plus lente de ces deux étapes. Il est donc nécessaire de déterminer l'influence relative de la nucléation et de la croissance sur la cinétique globale de la réaction. Quelques modèles cinétiques simples de nucléation-croissance sont présentés ci dessous.

#### – Modèles de nucléation

Lors d'une transformation de phase, la formation de nuclei de la phase stable libère de l'énergie chimique. Cependant, la création d'interfaces augmente l'énergie de surface du système. On définit donc une taille critique de nucleus pour laquelle la réduction d'énergie de volume est égale à l'augmentation de l'énergie de surface. En deçà de cette taille, le nucleus est instable et tend à disparaître. Au delà, il est stable et peut poursuivre sa croissance. La

vitesse de nucléation est donc contrôlée par la formation de ces nuclei de taille super-critique. Différents cas de figures peuvent être considérés:

- *Nucléation initiale*

L'ensemble des nuclei super-critiques  $N^*$  est présent dès les premiers stades de la transformation, au temps  $t = 0$ ; et il n'y a pas de création de nouveaux nucléi au cours de la réaction. La vitesse de nucléation  $N'$  est alors égale à:

$$N'(t) = N^* \delta(t-0)$$

où  $\delta(t-0)$  est la fonction Dirac.

- *Nucléation continue*

Les nuclei sont formés au cours de la transformation. Dans le cas le plus simple, la vitesse de nucléation  $N'(t)$  est constante, et le nombre de nuclei  $N^*$  présents au temps  $t = 0$  est nul.

Dans la pratique, des types de nucléation plus complexes peuvent être rencontrés. Par exemple, la vitesse de nucléation peut augmenter ou décroître au cours du temps. De même, un nombre important de nuclei peut être présent au début de la transformation, et d'autres nuclei être formés au cours de la réaction (= modèle couplant nucléation initiale et nucléation continue).

– **Modèles de croissance**

La croissance cristalline, *i.e.* l'agglomération de nouvelles particules aux nuclei, fait intervenir deux grands types de mécanismes:

- des mécanismes cristallographiques de surface, à l'interface entre le nucleus et la matrice de la phase métastable,
- des mécanismes de transport, impliquant le mouvement d'atomes par diffusion.

La vitesse de croissance est limitée par l'un ou l'autre de ces mécanismes.

- *Croissance contrôlée par des mécanismes de surface*

Dans ce cas, la vitesse de croissance ( $G'$ ) dépend du flux ( $J$ ) de particules traversant l'interface entre la matrice et le nucleus. Ce flux est proportionnel à l'énergie d'activation ( $Q_a$ ) nécessaire à la particule pour franchir l'interface matrice-nucleus, de sorte que:

$$G' = G_0 \exp (- Q_a / RT)$$

où  $G_0$  est un facteur pré-exponentiel. Le volume  $Y$  du nucleus au cours du temps est alors égal à:

$$Y = s. \left( \int G' dt \right)^d$$

avec  $d$  le nombre de dimension dans laquelle s'effectue la croissance du nucleus, et  $s$  un facteur tenant compte de la géométrie du nucleus.

#### - Croissance contrôlée par la diffusion

La croissance des nuclei est gouvernée par la diffusion des particules au sein de la matrice. La distance caractéristique de diffusion ( $L$ ), dans le cas d'une transformation isotherme, est donnée par la relation:

$$L = (Dt)^{1/2}$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion. Ce coefficient dépend de la température, selon:

$$D = D_0 \exp (- Q_d / RT)$$

où  $D_0$  est un facteur pré-exponentiel et  $Q_d$  l'énergie d'activation pour la diffusion. Le volume du nucleus dont la croissance est contrôlée par la diffusion est donc égal à:

$$Y = s L^d = s. (Dt)^{d/2}$$

Il est intéressant de noter que la dépendance temporelle du volume est alors en  $d/2$ .

#### – Le modèle d'Avrami

Les modèles de nucléation et croissance sont associés pour déterminer l'évolution de volume d'une phase au cours de la transformation. Le nombre total de nuclei formés à un temps  $\tau$ , pendant un intervalle de temps  $d\tau$ , est égal à  $V_{\text{syst}} N'(\tau) d\tau$ , où  $V_{\text{syst}}$  est le volume total du système.  $V_{\text{syst}}$  est supposé constant au cours de la transformation. La croissance ultérieure de chacun de ces nuclei, depuis le temps  $\tau$  jusqu'à  $t$ , conduit à un volume total ( $V_e$ ) des minéraux néoformés:

$$V_e = \int V_{\text{syst}} N' Y d\tau$$

Cette équation considère que les grains peuvent croître de manière infinie. Dans la réalité, la croissance est limitée par l'empiétement entre les différents grains; de sorte que le volume réel transformé ( $V_t$ ) est inférieur à  $V_e$ .

On suppose que les nuclei sont répartis de façon aléatoire au sein du volume  $V_{\text{syst}}$ . Le volume réel transformé à un temps  $t$  est  $V_t$ . Après un incrément de temps  $dt$ ,  $V_e$  et  $V_t$  vont augmenter respectivement de  $dV_e$  et  $dV_t$ . Du fait du recouvrement des différents grains,

seulement une partie de ce volume  $dV_e$  contribue à l'augmentation du volume réel  $dV_t$ . Le ratio  $dV_t/dV_e$  est considéré égal à la fraction non transformée du volume initial, de sorte que:

$$dV_t = (V_{syst} - V_t / V_{syst}) dV_e$$

En intégrant cette équation, on obtient l'avancement de la réaction  $\xi$ :

$$\xi = 1 - \exp(-V_e/V_{syst})$$

Si  $V_e$  est exprimé avec l'un des modèles de nucléation-croissance présentés ci-dessus, alors:

$$\xi = 1 - \exp(-kt^n)$$

C'est l'équation d'Avrami (Avrami, 1939), qui est classiquement utilisée pour l'interprétation des données d'avancement de réaction.  $k$  et  $n$  sont deux constantes dont la valeur dépend du mécanisme (modèle de nucléation-croissance) et de la géométrie (*i.e.* dimension) de la réaction.

### 3.2.3 Détermination des mécanismes de réaction

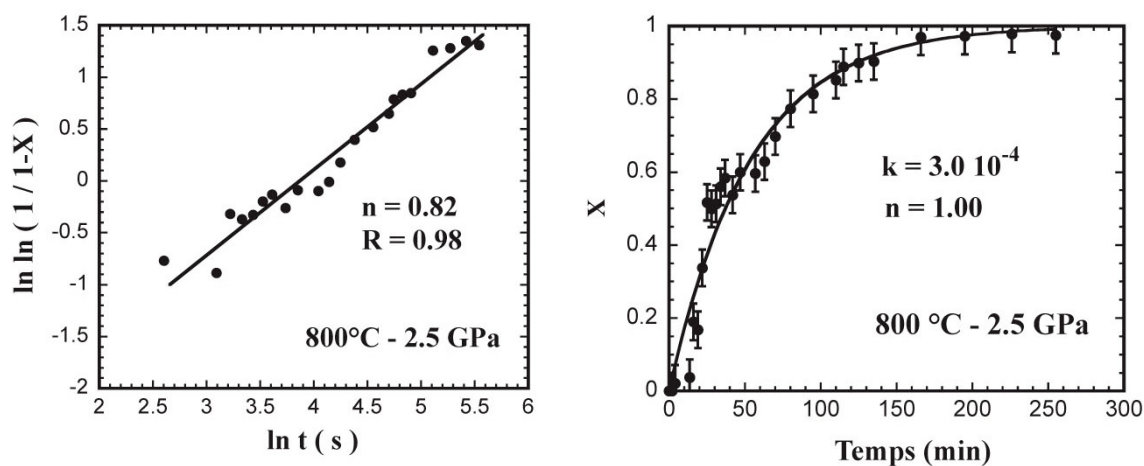
Les valeurs théoriques des paramètres  $k$  et  $n$  de l'équation d'Avrami, ont été discutées en détail par Christian (1965). La valeur de l'exposant  $n$  pour différents mécanismes de nucléation-croissance est reportée dans le Tableau 3.1. D'une manière générale, la valeur de  $n$  est comprise entre 0,5 et 4. De plus,  $n$  est un entier lorsque la croissance est contrôlée par des mécanismes de surface, et un multiple de 1/2 lorsqu'elle est contrôlée par la diffusion.

A partir des données d'avancement de réaction  $\xi(t)$ , la valeur de  $n$  peut être déterminée en réalisant un diagramme  $\ln[\ln(1/(1-\xi))]$  en fonction de  $\ln(t)$  (Figure 3.4). Les données s'organisent selon une droite de pente  $n$ , dont l'ordonnée à l'origine est égale à  $\ln(k)$ . Une autre méthode, consiste à ajuster numériquement les paramètres  $k$  et  $n$  de l'équation d'Avrami aux données  $\xi(t)$ , ou même directement aux données  $I(t)$  (Figure 3.4). Les deux méthodes donnent des résultats très similaires. Dans certains cas, l'ajustement numérique des données  $I(t)$  est plus judicieux, car il présente l'avantage d'optimiser la valeur de  $I_{max}$  en même temps que les paramètres  $k$  et  $n$ .

La comparaison des valeurs de  $n$  obtenues à partir des données  $\xi(t)$  aux valeurs théoriques permet d'identifier les mécanismes contrôlant la cinétique de la transformation. Par exemple, pour la transition coésite-quartz les données cinétiques obtenues à 2,5 GPa, 800°C, aboutissent à une valeur de  $n=0,82$  par la méthode graphique, et  $n=1,00$  par la méthode numérique. Cette valeur de  $n$  proche de 1 est compatible avec une nucléation instantanée et une cinétique de réaction contrôlée par la croissance cristalline aux surfaces de grains (Tableau 3.1).

	Croissance contrôlée par des processus de surface	Croissance contrôlée par la diffusion
Nucléation homogène Instantanée	3	1,5
Nucléation homogène Taux de nucléation constant	4	2,5
Nucléation homogène Augmentation du taux de nucléation au cours du temps	> 4	> 2,5
Nucléation homogène Décroissance du taux de nucléation au cours du temps	3 - 4	1,5 – 2,5
Nucléation instantanée aux arêtes de grains	2	1 (= 2/2)
Nucléation instantanée aux surfaces de grains	1	0,5

**Tableau 3.1** – Valeur des constantes  $k$  et  $n$  de l'équation d'Avrami pour différents modèles de nucléation-croissance (d'après Christian, 1965).



**Figure 3.4** – Détermination des paramètres  $k$  et  $n$  de l'équation d'Avrami pour la réaction coésite  $\rightarrow$  quartz à 2,5 GPa, 800 °C.

- a) graphiquement dans un diagramme  $\ln(\ln(1/(1-\xi)))$  vs.  $\ln(t)$ ,  
b) par ajustement numérique à l'équation d'Avrami.

### 3.2.4 Vitesses de croissance

Pour appliquer les résultats cinétiques à des exemples naturels, il est nécessaire de déterminer une "loi cinétique" de la transformation, c'est à dire connaître la vitesse globale de la réaction. La construction de cette loi cinétique passe par l'estimation des vitesses de réaction aux conditions P-T expérimentales, puis leurs extrapolations à l'ensemble de l'espace P-T.

Dans les cas particuliers où la nucléation est instantanée, la vitesse de la réaction est uniquement contrôlée par le processus de croissance. Des formes simplifiées de l'équation d'Avrami ont été développées par Cahn (1956) pour ces situations. Par exemple, l'avancement d'une réaction contrôlée par la croissance cristalline aux surfaces de grains,  $n=1$ , est égal à

$$\xi(t) = 1 - \exp(-2SG't)$$

avec  $S$  la surface des grains par unité de volume. De la même manière, pour  $n=2$ , *i.e.* croissance aux arêtes de grains,

$$\xi(t) = 1 - \exp(-\pi LG't^2)$$

avec  $L$  la longueur totale d'arêtes par unité de volume.

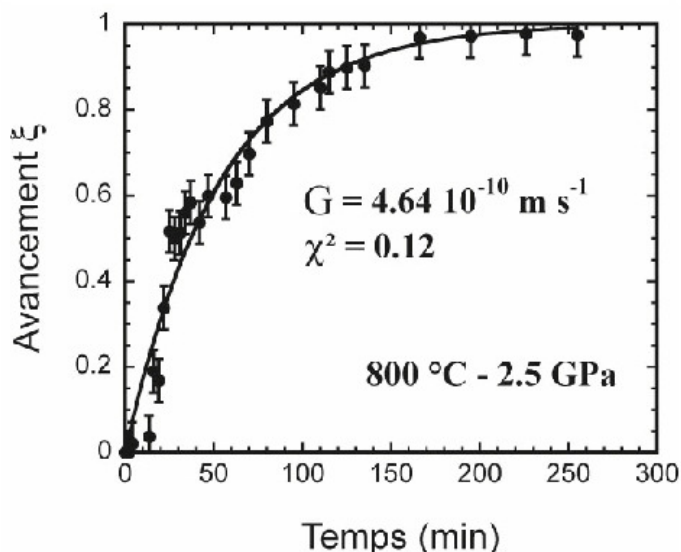
Il est donc possible d'accéder à la valeur du taux de croissance ( $G'$ ), en réalisant un ajustement des données  $\xi(t)$ , ou  $I(t)$ , à l'une de ces équations. Pour ce faire, les termes de surface et de longueur d'arêtes des grains ont été approchés, respectivement, par  $S=3,35.D^{-1}$  et  $L=8,5.D^{-2}$ ; où  $D$  est le diamètre moyen des grains (Spry, 1969). Cette approximation, bien que valable pour des grains de forme tétrakaidécaédrale (sub-sphérique), conduit à des valeurs raisonnables de  $S$  et  $L$  pour la plupart des formes de grains (Liu et Yund, 1993). Le diamètre des grains est estimé à partir de l'observation en Microscopie Electronique à Balayage des échantillons trempés.

Dans le cas de la transformation coésite  $\rightarrow$  quartz à 2,5 GPa - 800°C, une vitesse de transformation  $G' = 4,64 \cdot 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$  a été calculée par ajustement à l'équation de Cahn, en considérant une taille de grain de 10 $\mu\text{m}$  (Figure 3.5).

### 3.2.5 Extrapolation des données cinétiques

L'extrapolation des données cinétiques repose sur l'hypothèse que le mécanisme de la réaction reste identique dans tout l'espace P-T. La dépendance en température des vitesses de transformation est déterminée en reportant les taux de croissance ( $G'$ ) dans un diagramme d'Arrhenius,  $\ln(G') = f(1/T)$  (Figure 3.6). Si une relation linéaire est obtenue, alors les taux de croissance ont une dépendance exponentielle avec la température, et la pente de la droite





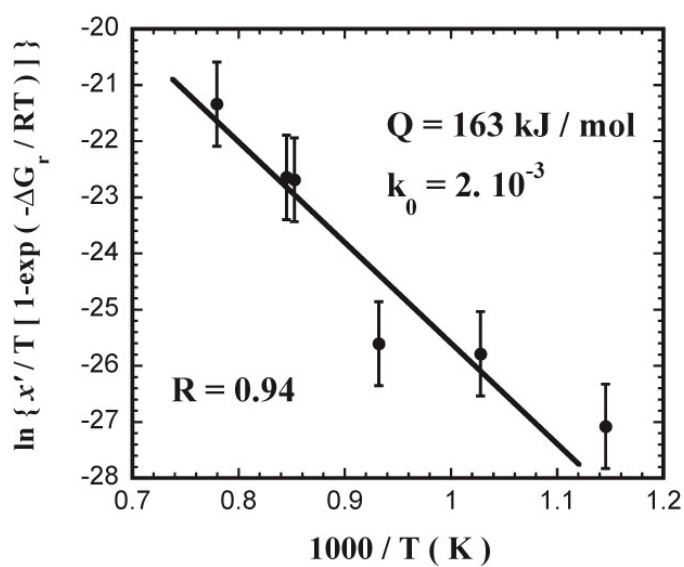
**Figure 3.5** – Détermination de la vitesse de croissance du quartz à 800°C et 2,5 GPa, par ajustement des données d'avancement de réaction à l'équation de Cahn.

donne accès à l'énergie d'activation thermique ( $Q$ ) du processus de croissance. Cette énergie d'activation a une signification physique, elle correspond à la barrière énergétique que les atomes doivent franchir pour passer de la phase métastable à la phase stable. L'évolution des vitesses de transformation en fonction de la pression est reliée à la fois à l'effet de pression sur le changement d'énergie libre ( $\Delta G_r$ ) de la réaction, et à l'excès de volume de l'état transitoire par rapport à celui des réactifs et des produits, *i.e.* volume d'activation. La variation d'énergie libre  $\Delta G_r$  correspond à la force motrice de la transformation. Elle augmente lorsque l'on s'éloigne des conditions d'équilibre, ce qui conduit à des vitesses de transformation plus élevées. Le volume d'activation est en général très faible, de sorte que son effet est souvent négligé par rapport à celui de  $\Delta G_r$ .

Connaissant la dépendance en température et pression des taux de croissance, il est possible de calculer une vitesse de transformation à n'importe quelle condition P-T en utilisant l'expression de Turnbull (1956):

$$G' = k_0 T \exp(-Q/RT) \cdot [1 - \exp(-\Delta G_r/RT)]$$

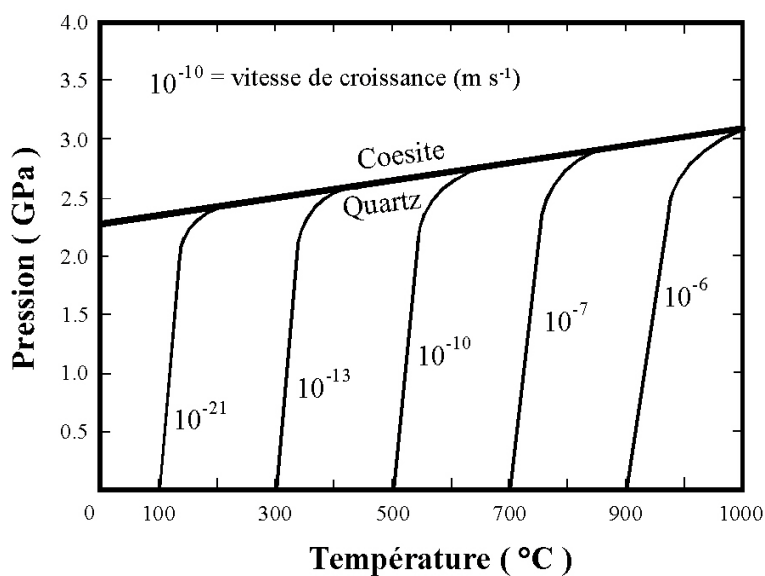
où  $k_0$  est une constante,  $T$  la température absolue et  $R$  la constante des gaz parfaits. Les valeurs de  $\Delta G_r$  sont calculées à partir des bases de données thermodynamiques. Pour la transition coesite-quartz, les valeurs de  $Q$  et  $k_0$  ont été estimées, respectivement, à 163 kJ/mol et  $2 \cdot 10^{-3}$ , à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite définie dans le diagramme d'Arrhenius (Figure 3.6).



**Figure 3.6** – Diagramme d'Arrhénius permettant le calcul de l'énergie d'activation  $Q$  de la transition coésite  $\rightarrow$  quartz.

La valeur de  $Q$  est obtenue en multipliant la pente de la droite par la constante des gaz parfaits.  $k_0$  est l'exponentielle de l'ordonnée à l'origine,  $R$  le coefficient de corrélation de la régression linéaire.

Cette loi cinétique peut être représentée graphiquement sous la forme de courbe d'isovitesse de croissance dans l'espace P-T (Figure 3.7).



**Figure 3.7** – Courbe d'isovitesse de croissance ( $\text{m.s}^{-1}$ ) du quartz dans l'espace P-T.

### 3.2.6 Facteurs influant sur la cinétique des réactions

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur la cinétique des réactions, à la fois dans les expériences et dans les exemples naturels. Sans en donner une liste exhaustive, les facteurs qui nous semblent essentiels sont abordés ci-dessous. Leurs effets sur la cinétique sont décrits de manière qualitative.

#### – Effet de la microstructure des échantillons

La microstructure des échantillons, c'est à dire la taille des grains, la présence de défauts cristallins, d'impuretés... peuvent fortement influencer la cinétique des réactions métamorphiques. D'un point de vue théorique, il est généralement admis que la réduction de la taille des grains et l'accumulation de défauts résultent en une augmentation de l'énergie de surface favorable à la nucléation, et facilitent les processus de diffusion (e.g. Lasaga, 1998). La cinétique globale de la réaction s'en trouve alors accélérée.

#### – Effet des contraintes et déformations locales

Une transformation minéralogique s'accompagne de changements de volume qui peuvent induire localement des contraintes différentielles et l'accumulation d'énergie de déformation élastique. Les processus de nucléation et de croissance s'en trouvent alors inhibés (Liu et Yund, 1995). Dans les expériences, si ce phénomène intervient, il se produit lors d'un stade avancé de la transformation quand la différence de volume devient conséquente. Dans notre étude de la transition coesite-quartz ( $\Delta V = +13\%$  à  $800^\circ\text{C}$ , 3 GPa), les courbes  $\xi(t)$  marquent, pour certaines expériences, un changement de pente qui peut être attribuable à ce phénomène. La cinétique de la réaction est alors contrôlée par la vitesse de relaxation du matériel qui ne dépend pas uniquement de la température, mais aussi fortement de la teneur en fluides.

#### – Effet des fluides

Il est reconnu que même de faibles teneurs en fluides (sous forme d'hydroxyles ou de phase fluide libre) ont un effet catalyseur sur les réactions nominalemt anhydres. Cependant, l'influence de la concentration de fluides sur la cinétique et les mécanismes de cette catalyse sont encore mal contraints. Plusieurs mécanismes sont évoqués (Rubie, 1986). L'affaiblissement mécanique du matériel lié à la présence d'OH accélère le taux de relaxation

des déformations élastiques (Lee *et al.*, 1980). L'augmentation de la teneur en H<sub>2</sub>O favorise la diffusion de l'oxygène dans les silicates, mais aussi des autres ions. Elle réduit l'énergie d'activation nécessaire à la rupture des liaisons Si-O, et favorise donc la nucléation.

### 3.3 Développement de l'analyse nanoSIMS aux échantillons de pétrologie expérimentale

Nos travaux préliminaires sur l'analyse nanoSIMS d'échantillons de pétrologie expérimentale ont pour objectif le développement d'une procédure d'acquisition et de traitement des données ioniques, en vue d'une analyse quantitative des éléments majeurs et traces. Des images nanoSIMS ont été réalisées sur des échantillons de composition basaltique synthétisés à HP-HT, afin de préciser la chimie des phases minérales de la croûte océanique dans le manteau inférieur (voir Chapitre 6 pour une présentation détaillée de ces assemblages minéralogiques).

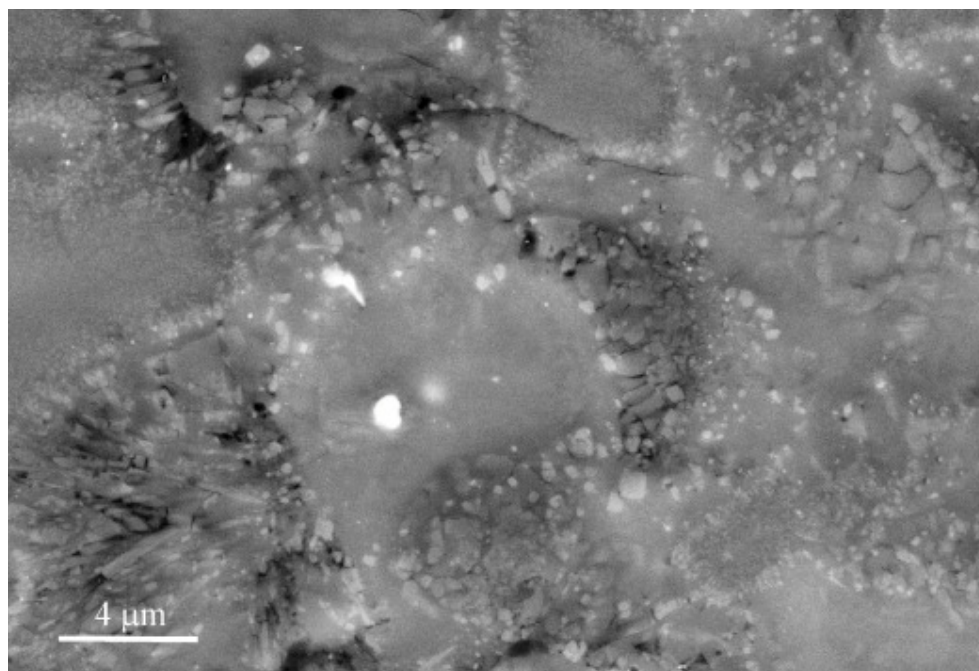
#### 3.3.1 Description des échantillons analysés

Deux échantillons ont été synthétisés à partir d'un verre de MORB naturel (provenant de la Ride Est Pacifique). La composition en éléments majeurs et traces de ce verre, mesurée par fluorescence X, est présentée dans le Tableau 3.2.

L'échantillon JORBA provient des expériences de diffraction X *in situ* présentées dans le Chapitre 6. Il a été synthétisé en CED – chauffage laser à 32,6 GPa et 2350 K. Sa minéralogie, déterminée à partir des spectres de diffraction X, consiste en un assemblage de Mg-pérovskite, Ca-pérovskite, stishovite, et de deux phases alumineuses: l'une de structure calcium ferrite et l'autre appelée "new aluminum-rich" phase. L'échantillon, récupéré après trempe, a ensuite été préparé pour des observations FEGSEM et des analyses nanoSIMS (voir la technique de préparation des échantillons, Chapitre 2). L'image FEGSEM, présentée Figure 3.8, montre la texture de l'échantillon. La taille des grains minéraux varie en fonction de leurs positions par rapport à la zone de chauffage laser, et dépasse rarement 1 µm. Le niveau de gris associé à chacun des grains sur l'image FEGSEM apporte une information qualitative sur sa composition chimique. La rétrodiffusion des électrons est d'autant plus intense que le numéro atomique Z de l'élément est élevé. Les zones enrichies en Ca et Fe vont donc apparaître claires, alors que les zones riches en Mg et Al seront sombres. Toutefois, il est difficile de relier chaque grain à une phase minérale observée en diffraction X.

Eléments Majeurs	Microsonde électronique (%pds)	Fluorescence X (% pds)	Eléments traces	Fluorescence X (ppm)
SiO <sub>2</sub>	49,43 (0,097)	49,87	Y	30,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,47 (0,135)	14,95	Sr	122,8
TiO <sub>2</sub>	1,34 (0,002)	1,41	Rb	1,7
MgO	8,45 (0,140)	7,92	Zr	98,2
FeO	8,79 (1,328)	-	Nb	2,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	10,43	Ga	19,0
CaO	12,23 (0,048)	12,04	Pb	4,6
Na <sub>2</sub> O	2,46 (0,011)	2,61	Cu	86,9
MnO	0,71 (0,146)	0,17	Ni	97,1
K <sub>2</sub> O	0,11 (0,001)	0,12	Co	42,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,13	Sc	39,3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10 (0,001)	-	Cr	349,8
L.O.I.	-	-0,45	V	284,7
			Ba	5,7
<b>Total</b>	<b>99,09</b>	<b>99,65</b>	<b>S</b>	<b>650,0</b>

**Tableau 3.2** – Composition en éléments majeurs et traces du verre de MORB utilisé pour la synthèse des échantillons JORBA et 3380.



**Figure 3.8** - Image de microscopie électronique à émission de champ (FEGSEM) de l'échantillon JORBA synthétisé à 32,6 GPa et 2350 K.

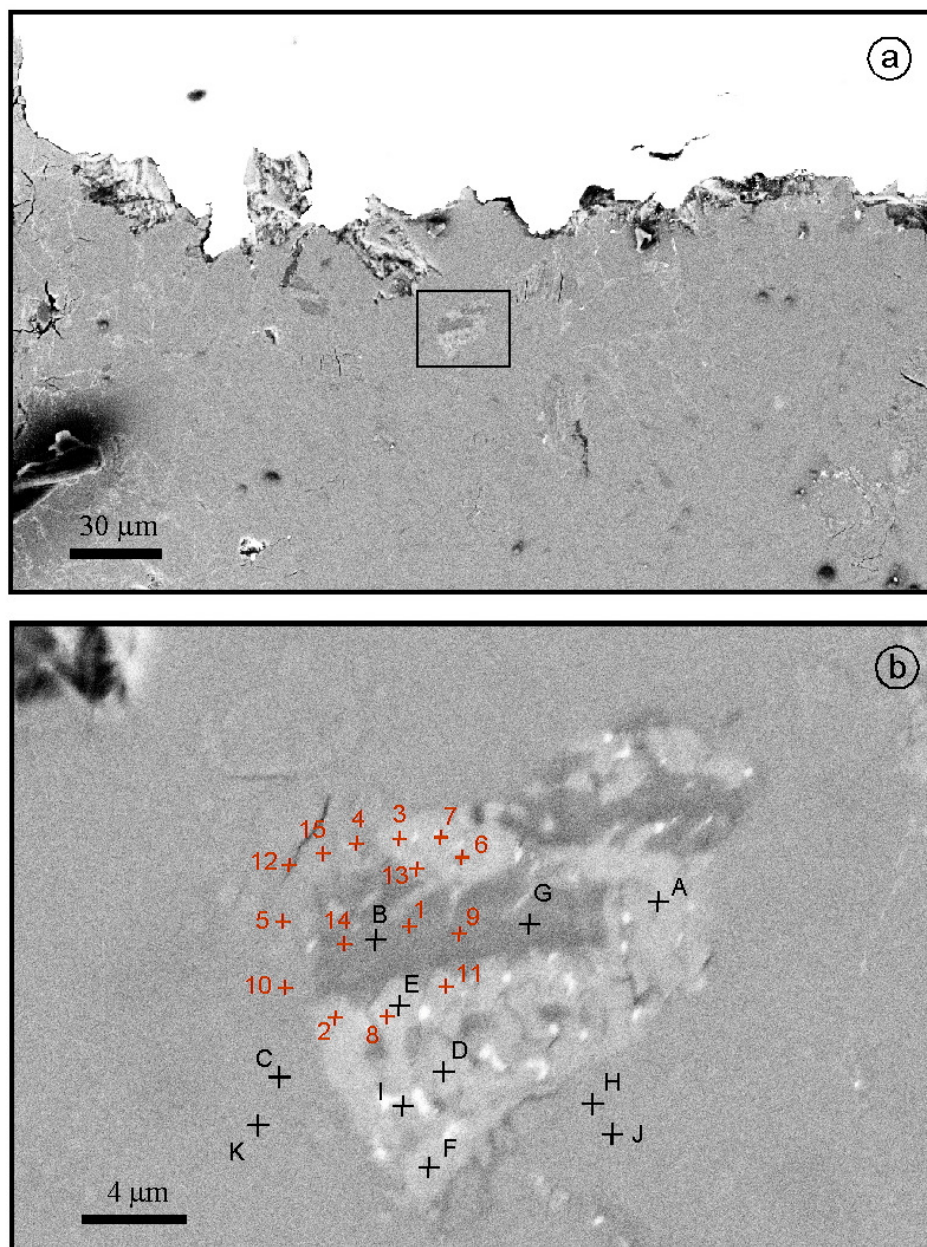
Les tailles de grains varient en fonction de leur position par rapport à la zone de chauffage laser et dépassent rarement 1 µm.

L'échantillon 3380 a été synthétisé à 25 GPa et 1673 K durant 3 heures, en presse multi-enclumes (D. Frost, Bayerisches Geoinstitut), afin de disposer de grains minéraux d'une taille suffisamment importante pour mesurer leurs compositions par microsonde électronique, et les comparer à nos analyses nanoSIMS. L'observation FEGSEM d'une coupe longitudinale de l'échantillon après trempe (Figure 3.9), révèle malheureusement une transformation incomplète du matériel de départ, probablement due à la température de synthèse relativement basse. Les zones recristallisées sont constituées d'un assemblage de quelques dizaines de grains de taille comprise entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ , et sont entourées d'une matrice homogène. Cette texture indique que les conditions d'équilibre n'ont pas été atteintes. Des analyses quantitatives ponctuelles (Tableau 3.3) et des cartographies élémentaires ont été réalisées par microsonde électronique par M. Bohn (IFREMER, Brest). Ces analyses électroniques ont été réalisées postérieurement aux cartographies ioniques, afin d'éviter toute volatilisation élémentaire préalablement à l'analyse nanoSIMS. Les zones de matrice homogène (points C, H, J & K) montrent une composition similaire au matériel de départ. De même, pour les grains cristallisés les teneurs en  $\text{SiO}_2$  sont comprises entre 46,19 % et 53,23 %, contre 49,43% pour le MORB. Certains grains (points A, B, E, F, G) sont enrichis en Fe, Ca, Ti, et appauvris en Al, Na par rapport à la chimie initiale. Cette composition chimique se rapproche de celle de pyroxènes ou de grenats majoritiques. Le minéral du point D montre un enrichissement en Si, Al, Ca, Na et un appauvrissement en Fe, Mg. Il correspondrait à un silicate aluminocalcique; toutefois, cette phase est beaucoup moins riche en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que les phases alumineuses reconnues dans le système basaltique. Bien que cet échantillon ne présente pas une minéralogie à l'équilibre il a été utilisé pour nos analyses nanoSIMS; une nouvelle synthèse ne pouvant être réalisée pour des raisons pratiques.

### 3.3.2 Les cartographies ioniques

La sonde Cameca<sup>®</sup> nanoSIMS 50 et la technique d'acquisition des images ioniques ont été présentées dans le Chapitre 2. Dans ce paragraphe, nous détaillons les séquences d'analyses réalisées sur les échantillons 3380 et JORBA, ainsi que les réglages qui ont permis d'optimiser le rendement ionique et la résolution spatiale.

Dans le cas de l'échantillon 3380, seuls les ions secondaires des éléments majeurs ont été analysés, à savoir :  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$ . L'isotope naturel le plus abondant de chaque élément est mesuré afin de diminuer la taille du faisceau d'ions primaires  $\text{O}^+$  tout en conservant un grand nombre d'ions secondaires. De fait, pour une taille de faisceau primaire de 350 nm (Figure 3.10) l'intensité des ions élémentaires est maintenue à  $10^4$  coups/s.



**Figure 3.9** – Image en microscopie électronique à émission de champ (FEGSEM) de l'échantillon 3380 synthétisé à 25 GPa, 1673 K.

- a) Vue globale de l'échantillon. Seules quelques zones recristallisées apparaissent dans une matrice homogène.
- b) Agrandissement de la partie encadrée de la Figure 3.9a montrant des grains minéraux d'une taille de 1 à 5  $\mu\text{m}$ . Les point d'analyse nano-Sims (1 à 15) et de microsonde électronique (A à K) sont indiqués.



Point	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	SM
SiO <sub>2</sub>	47,46	46,19	49,98	53,23	47,48	48,37	49,60	50,17	49,38	50,29	49,75	49,43
TiO <sub>2</sub>	3,08	2,84	1,28	0,87	2,96	2,58	3,86	1,21	0,84	1,30	1,405	1,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,10	8,03	15,57	21,45	9,71	9,40	7,15	15,87	18,41	15,88	15,78	15,47
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,05	0,03	-	0,22	0,08	0,21	-	0,15	0,05	0,15	0,10
FeO	12,53	14,28	8,93	5,16	13,61	13,42	12,53	8,82	8,01	9,52	8,95	8,79
MnO	0,28	0,20	0,12	0,01	0,30	0,33	0,23	0,07	0,17	0,24	0,11	0,71
MgO	8,88	7,41	8,75	2,09	6,31	6,62	6,86	8,64	9,10	8,63	8,69	8,45
CaO	17,06	18,19	11,79	13,59	18,36	17,05	17,59	12,11	11,85	11,74	11,77	12,23
Na <sub>2</sub> O	1,07	1,28	2,56	3,76	1,33	1,29	1,109	2,43	2,54	2,61	2,50	2,46
K <sub>2</sub> O	0,16	0,01	0,08	0,08	0,01	0,16	0,19	0,12	0,03	0,08	0,09	0,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,28	0,08	0,11	0,08	0,08	0,25	0,19	0,19	-	0,11	0,07	-

**Tableau 3.3** - Analyses de microsonde électronique des différentes zones de l'échantillon 3380 libellées de A à K.

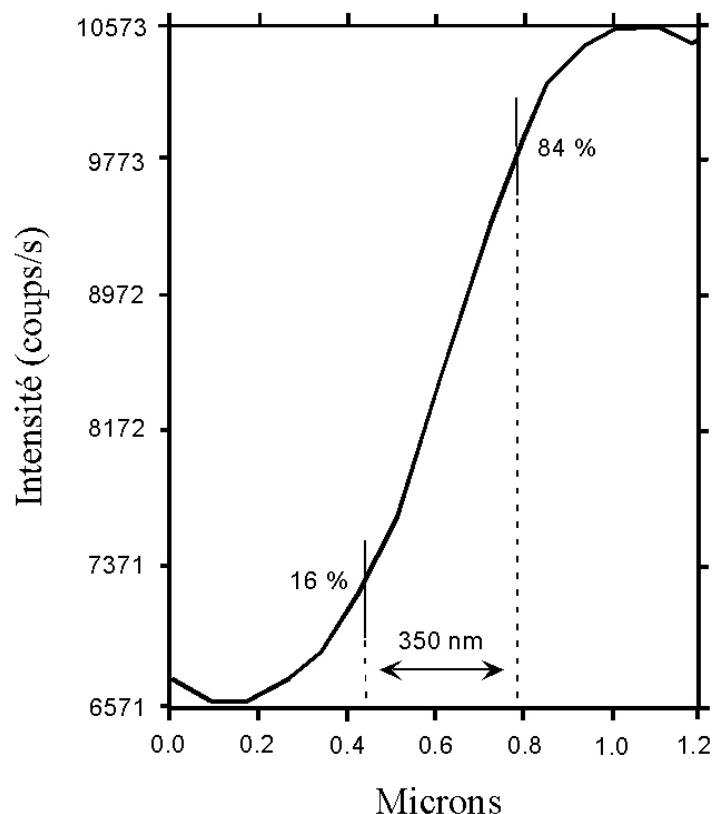
L'analyse SM correspond à la chimie du verre de MORB initial. L'erreur relative sur l'analyse chimique est de 2%.

Les cartographies ioniques ont été réalisées sur une zone de  $9 \times 9 \mu\text{m}^2$  présentant une minéralogie contrastée. Elles sont enregistrées sous la forme d'images  $128 \times 128$  pixels (*i.e.* un pixel représente environ 70 nm) avec un temps de comptage de 40000  $\mu\text{s}/\text{pixel}$  (Figure 3.11). L'acquisition de l'image sur l'ensemble de la zone, en mode balayage, nécessite 11 min. Au cours de l'acquisition, le nombre de coups associés à la masse  $^{23}\text{Na}$  diminue fortement, nous l'attribuons à un phénomène de volatilisation de Na sous le faisceau d'ions. Une analyse qualitative des cartographies met en évidence une phase minérale appauvrie en Mg, Fe et enrichie en Al, Na au centre de l'image. Des grains minéraux enrichis en Ca, Fe et Mg s'organisent autour de cette phase.

Nos travaux sur l'échantillon JORBA ont été limités à la détermination des conditions d'analyse des éléments traces. Sur une zone de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ , neuf éléments traces:  $^{51}\text{V}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{133}\text{Cs}$  ont été mesurés conjointement à deux éléments majeurs:  $^{30}\text{Si}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ , utilisés pour la normalisation des données (voir ci-dessous). Pour ces éléments majeurs, des isotopes de faible abondance sont analysés de manière à ne pas saturer les détecteurs. Compte tenu de la concentration des éléments en trace (Tableau 3.2), la taille du faisceau d'ions primaires a été augmentée à 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les images  $256 \times 256$  pixels, avec un temps de comptage de 15000  $\mu\text{s}/\text{pixel}$ , sont présentées Figure 3.12. La durée d'acquisition de l'image est de 17 min. Dans cette configuration, l'intensité de l'image ionique apparaît satisfaisante ( $>10^1$  coups/pixel) lorsque la concentration de l'élément trace dans le matériel de départ est supérieure à 100 ppm. A la différence des cartographies ioniques



d'éléments majeurs, il n'est pas possible de discerner les grains minéraux. Cependant, on distingue des variations d'intensité à l'échelle de 2-3 microns. Par exemple, les zones enrichies en Ca apparaissent également enrichies en Sr.



**Figure 3.10** – Taille du faisceau d'ions primaires  $O^+$  lors de l'analyse des ions secondaires des éléments majeurs de l'échantillon 3380.

La taille du faisceau est calculée à partir des variations d'intensités des ions  $^{27}Al$  le long d'un profil entre deux grains minéraux. La taille du faisceau est définie comme la zone comprise entre 16 et 84 % de l'intensité du signal.

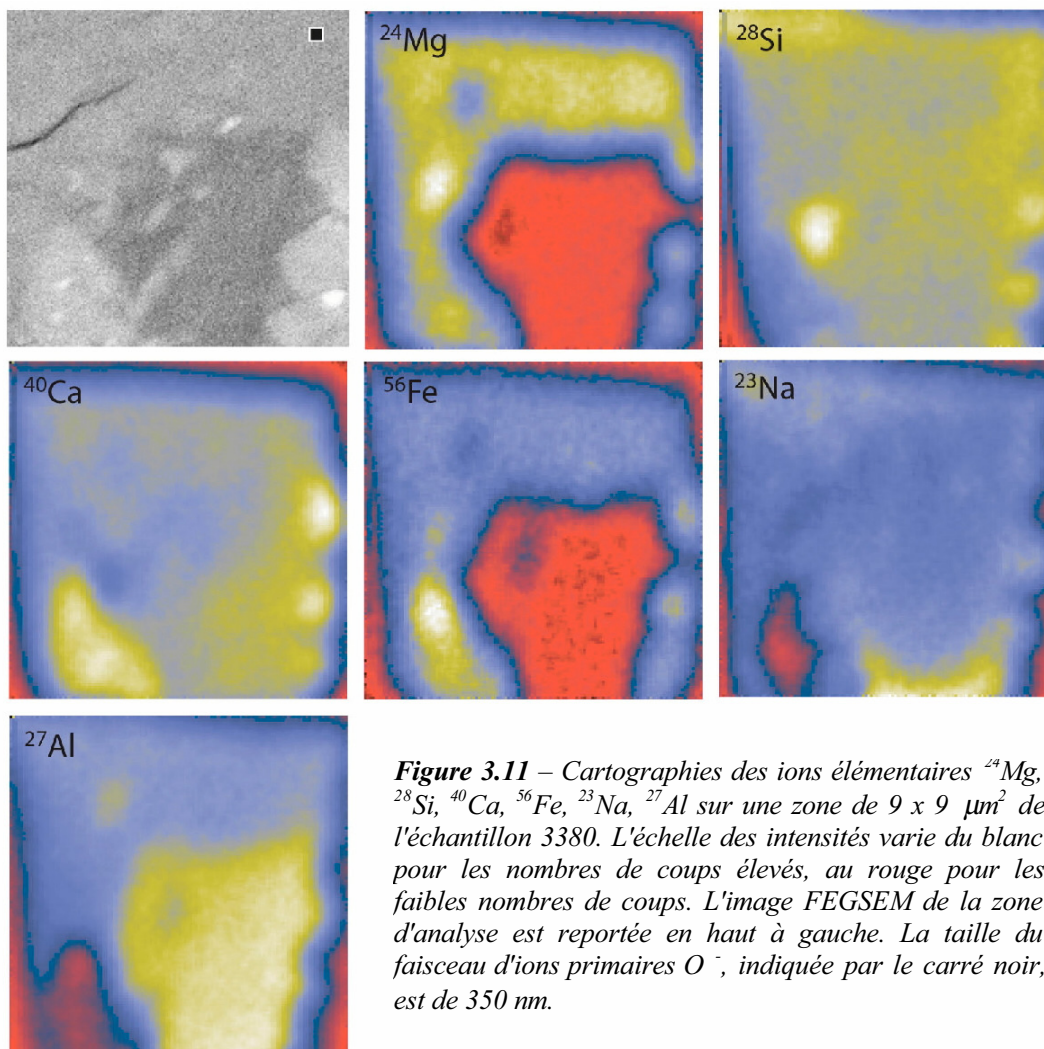
### 3.3.3 De la cartographie ionique à l'analyse quantitative

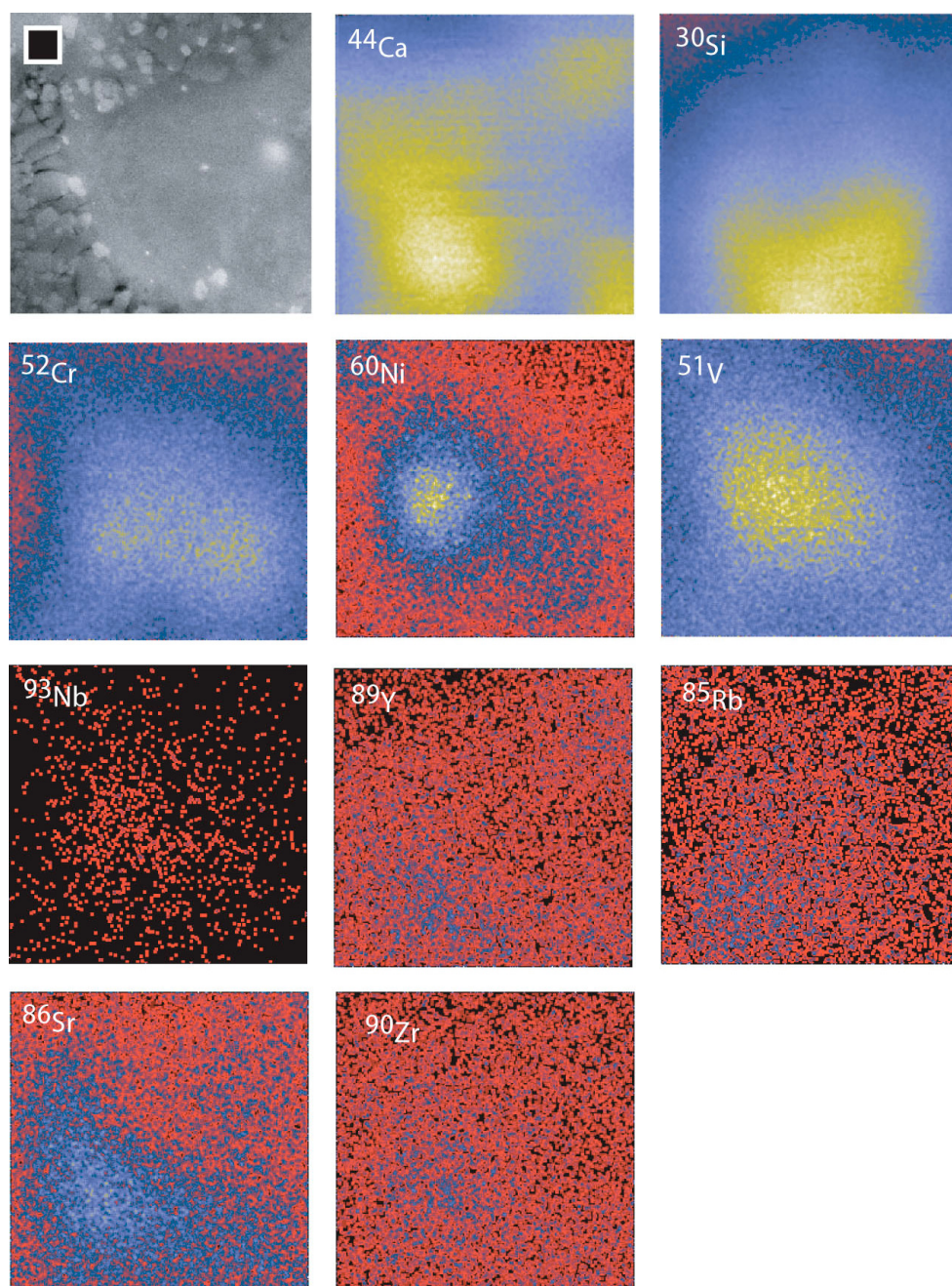
L'intensité ( $I$ ) associée à chaque pixel d'une image ionique d'un isotope  $x$  de l'élément  $M$  est décrite par la relation (e.g. Shimizu *et al.*, 1978):

$$I^{xM} = \eta \cdot I_p \cdot S \cdot C^{xM} \cdot \beta^{xM}$$

où  $\eta$  est un facteur décrivant l'efficacité de la collection, de la transmission et du comptage des ions,  $I_p$  l'intensité du faisceau d'ions primaires,  $S$  le rendement de l'ablation,  $C^{xM}$  la concentration atomique de l'isotope  $^xM$  et  $\beta^{xM}$  le rendement d'ionisation. Compte tenu de la complexité du processus d'ionisation, en particulier des effets de matrice, il n'existe pas de

modèle physique satisfaisant pour décrire quantitativement la production des ions secondaires. L'analyse chimique quantitative repose donc sur une approche empirique, par comparaison des intensités mesurées à celles d'un standard de composition connue.





**Figure 3.12** – Cartographies ioniques de neuf éléments en trace sur une zone de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  de l'échantillon JORBA. L'échelle des couleurs varie du blanc pour les fortes intensités, au noir pour les faibles intensités. L'image FEGSEM de la zone d'analyse est reportée en haut à gauche. La taille du faisceau d'ions primaires  $\text{O}^+$ , indiquée par le carré noir, est de  $1 \mu\text{m}$ .



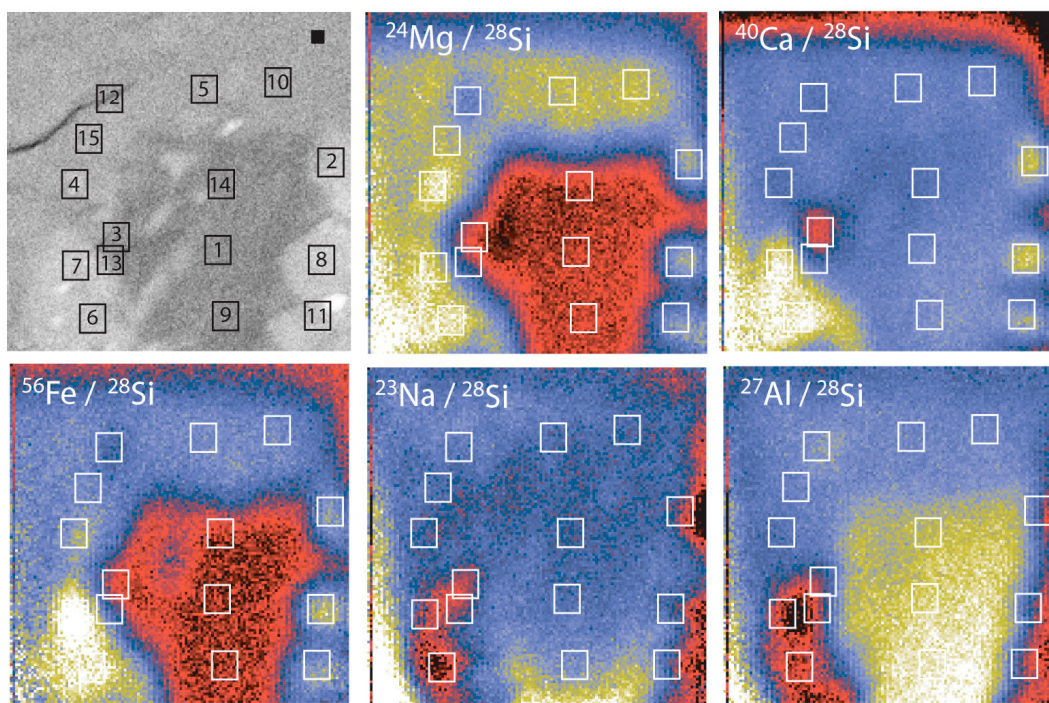
### – Normalisation des intensités

Les intensités absolues ne sont pas très reproductibles, par conséquent elles sont normalisées par rapport à celles d'un élément majeur, en général Si pour les silicates. Cette normalisation permet de s'affranchir des changements de paramètres d'acquisition (variations d'intensité du faisceau primaire, de la transmission des ions, etc ...). L'intensité relative de l'isotope  $^xM$  s'écrit alors:

$$I^{xM} / I^{xSi} = (C^{xM} / C^{xSi}) \cdot (\beta^{xM} / \beta^{xSi})$$

où  $I^{xSi}$ ,  $C^{xSi}$  et  $\beta^{xSi}$  sont respectivement l'intensité, la concentration et le rendement d'ionisation de l'isotope  $^xSi$ . L'objectif de la calibration empirique est de déterminer le facteur de sensibilité  $\beta^{xM} / \beta^{xSi}$  à partir d'un standard, pour calculer la concentration atomique  $C^{xM}$ .

Dans le cas de l'échantillon 3380, les cartographies ioniques ont été normalisées par l'image de  $^{28}Si$ , à l'aide d'un programme d'analyse d'images qui calcule les ratios pour chaque pixel (Figure 3.13).



**Figure 3.13** – Images des rapports isotopiques  $^{24}Mg/^{28}Si$ ,  $^{40}Ca/^{28}Si$ ,  $^{56}Fe/^{28}Si$ ,  $^{23}Na/^{28}Si$ ,  $^{27}Al/^{28}Si$  mesurés sur l'échantillon 3380.

L'échelle des intensités varie du blanc pour les rapports élevés, au noir pour les rapports faibles. L'image FEGSEM de la zone d'analyse est reportée en haut à gauche. Les encadrés, numérotés de 1 à 15, correspondent aux zones pour lesquelles des rapports atomiques ont été calculés. La taille du faisceau d'ions primaires est indiquée par le carré noir.

## – Calibration par le standard "NBS glass 610"

Le verre standard 610 du National Bureau of Standard a été utilisé pour déterminer les facteurs de sensibilité lors de nos analyses. La composition de ce verre dopé en éléments en trace est reportée dans le Tableau 3.4. Préalablement à l'acquisition des cartographies ioniques sur l'échantillon, la séquence d'isotopes est mesurée sur le standard dans les mêmes conditions analytiques. Les facteurs de sensibilité sont calculés par comparaison des rapports isotopiques "mesurés" sur les images ioniques du standard aux rapports "vrais". Les rapports isotopiques  $F^M / F^{Si}$  mesurés sur l'échantillon sont corrigés de ces facteurs de sensibilité. Ils sont ensuite transformés en rapports élémentaires, en tenant compte de l'abondance relative de l'isotope mesuré. Leur expression sous forme de rapports atomiques permet une comparaison directe aux formules stoechiométriques de minéraux.

Elément	Abondance (ppm)	Elément	Abondance (ppm)	Elément	Abondance (ppm)	Elément	Abondance (ppm)
<b>Li</b>	500	<b>Cr</b>	500	<b>Mo</b>	500	<b>Tb</b>	500
<b>Be</b>	500	<b>Mn</b>	485	<b>Ag</b>	254	<b>Dy</b>	500
<b>B</b>	351	<b>Fe</b>	458	<b>Cd</b>	500	<b>Ho</b>	500
<b>O</b>	45,2 %	<b>Co</b>	390	<b>In</b>	500	<b>Er</b>	500
<b>F</b>	500	<b>Ni</b>	459	<b>Sn</b>	500	<b>Tm</b>	500
<b>Na</b>	10,1 %	<b>Cu</b>	444	<b>Sb</b>	500	<b>Yb</b>	500
<b>Mg</b>	500	<b>Zn</b>	433	<b>Te</b>	500	<b>Lu</b>	500
<b>Al</b>	1,03 %	<b>Ga</b>	500	<b>Cs</b>	500	<b>Hf</b>	500
<b>Si</b>	32,7 %	<b>Ge</b>	500	<b>Ba</b>	500	<b>Ta</b>	500
<b>P</b>	500	<b>As</b>	500	<b>La</b>	514	<b>W</b>	500
<b>S</b>	500	<b>Se</b>	500	<b>Ce</b>	524	<b>Re</b>	500
<b>Cl</b>	500	<b>Rb</b>	426	<b>Pr</b>	500	<b>Tl</b>	500
<b>K</b>	461	<b>Sr</b>	512	<b>Nd</b>	505	<b>Pb</b>	426
<b>Ca</b>	8,36 %	<b>Y</b>	411	<b>Sm</b>	500	<b>Bi</b>	500
<b>Sc</b>	500	<b>Zr</b>	500	<b>Eu</b>	500	<b>Th</b>	457
<b>Ti</b>	437	<b>Nb</b>	500	<b>Gd</b>	500	<b>U</b>	461
<b>V</b>	500						

**Tableau 3.4** – Composition en éléments majeurs et traces du verre standard NBS 610.

Les rapports atomiques mesurés sur quinze zones de  $0,7 \times 0,7 \mu\text{m}^2$  de l'échantillon 3380 sont présentés dans le Tableau 3.5. Pour tester cette procédure de calibration, les rapports atomiques mesurés sur les zones de matrice (zones 5 et 10) sont comparés à ceux du matériel de départ. Ces zones ont en effet préservé la chimie du verre de MORB initial (voir paragraphe 3.3.1). Alors que les rapports Mg/Si et Al/Si de la matrice sont similaires à ceux

du matériel de départ avec une erreur inférieure à 10%, les rapports Ca/Si et Fe/Si s'en écartent largement. Les facteurs de sensibilité  $\beta^{56}\text{Fe}/\beta^{28}\text{Si}$  et  $\beta^{44}\text{Ca}/\beta^{28}\text{Si}$  déterminés à partir du standard ne sont donc pas applicables à l'échantillon. Ces différences de rendement d'ionisation peuvent s'expliquer par l'état vitreux du standard par rapport à l'échantillon cristallin, et/ou des compositions en éléments majeurs trop différentes entre le standard et l'échantillon (Tableaux 3.2 & 3.4). Lors du processus d'ionisation, les effets de matrice dépendent en effet de la composition chimique et de la structure cristalline de l'échantillon (*e.g.* Reed, 1989). Les rapports Na/Si très élevés ( $>20$ ) apparaissent clairement erronés. Ils sont à rattacher à une volatilisation importante du Na lors de l'analyse du standard qui conduit à un facteur de sensibilité très faible.

#### – Calibration par un standard interne

Les zones de matrice non transformées de l'échantillon ayant préservé la chimie initiale, peuvent être utilisées comme standard interne. De nouveaux facteurs de sensibilité sont calculés pour faire correspondre les rapports atomiques mesurés dans la matrice (la zone d'analyse n°5 dans le cas de l'échantillon 3380) à ceux du verre de MORB.

Les rapports atomiques de l'échantillon 3380 calculés à partir de ces nouveaux facteurs de sensibilité sont reportés dans le Tableau 3.6. La calibration par un standard interne conduit à des rapports atomiques Na/Si plus réalistes. De même les rapports Ca/Si et Fe/Si mesurés sur l'ensemble de l'image se rapprochent de ceux du matériel de départ.

#### 3.3.4 Comparaison des analyses ioniques et électroniques

Afin de tester la validité des analyses nanoSIMS calibrées par standard interne, les rapports atomiques sont comparés aux analyses de microsonde électronique (Tableau 3.7). Les positions des analyses nano-Sims (zones 1 à 15) et microsonde (points A à K) sur l'échantillon 3380 sont indiquées Figure 3.9. Pour les zones de matrice, les analyses nano-Sims (5 et 10) et microsonde (C, H, J, K) donnent des rapports atomiques similaires avec une erreur inférieure à 10%. On retrouve pour les grains minéraux des analyses proches. Par exemple, les analyses 1 et D montrent des rapports Mg/Si faibles ( $<0,06$ ) et Al/Si élevés ( $>0,45$ ); les analyses 8 et E des rapports Ca/Si élevés ( $> 0,38$ ). Cependant, ces analyses ne sont pas corrélées spatialement. Des analyses ioniques et électroniques très rapprochées peuvent en effet montrer des rapports atomiques très différents (ex: analyses 1 et B).

Analyse N°	Rapports atomiques							
	Mg/Si	er (x 10 <sup>-3</sup> )	Ca/Si	er (x 10 <sup>-3</sup> )	Fe/Si	er (x 10 <sup>-3</sup> )	Na/Si	er (x 10 <sup>-3</sup> )
1	0,023	0,48	0,432	2,62	0,004	0,14	49,027	4,51
2	0,184	1,55	0,538	3,06	0,041	0,47	30,197	3,28
3	0,068	0,74	0,216	1,32	0,021	0,28	33,945	3,05
4	0,326	2,45	0,346	2,30	0,051	0,57	44,077	4,42
5	0,278	2,12	0,413	2,56	0,043	0,49	42,905	4,21
6	0,338	2,85	0,800	5,21	0,085	0,89	24,857	3,56
7	0,289	2,46	0,717	4,57	0,097	0,93	28,607	3,73
8	0,183	1,69	0,594	3,64	0,052	0,59	40,276	4,28
9	0,025	0,51	0,456	2,82	0,005	0,16	68,660	5,79
10	0,274	2,05	0,415	2,51	0,041	0,47	43,503	4,15
11	0,170	1,61	0,489	3,11	0,046	0,55	44,805	4,58
12	0,178	1,54	0,360	2,26	0,029	0,39	54,245	4,80
13	0,058	0,67	0,197	1,23	0,014	0,23	33,391	3,04
14	0,022	0,46	0,358	2,24	0,005	0,15	44,515	4,21
15	0,262	2,07	0,397	2,52	0,041	0,49	41,149	4,17
Image	0,149	0,12	0,387	0,21	0,028	0,03	50,250	0,41
SM	0,256		0,267		0,149		0,096	
								0,372
								0,22
								2,38

**Tableau 3.5** – Rapports atomiques calculés sur 15 zones de  $0,7 \times 0,7 \mu\text{m}^2$  l'échantillon 3380 (voir Figure 3.13) par calibration des rapports isotopiques au verre standard NBS 610.

L'erreur indiquée correspond à l'écart type des rapports mesurés sur chaque pixel de la zone de  $0,7 \times 0,7 \mu\text{m}^2$  par rapport au rapport moyen sur cette même zone. L'analyse "Image" est celle de l'ensemble de l'image nano-Sims,  $9 \times 9 \mu\text{m}^2$ . L'analyse SM correspond aux rapports atomiques mesurés sur le matériel de départ par microsonde électronique.

Analyse N°	Rapports atomiques					
	Mg/Si	er (x 10 <sup>-3</sup> )	Ca/Si	er (x 10 <sup>-3</sup> )	Fe/Si	er (x 10 <sup>-3</sup> )
1	0,021	0,44	0,280	1,70	0,015	0,51
2	0,169	1,42	0,348	1,98	0,144	1,64
3	0,063	0,68	0,140	0,85	0,073	0,96
4	0,300	2,25	0,224	1,49	0,179	2,00
5	0,256	1,95	0,267	1,66	0,149	1,74
6	0,311	2,62	0,517	3,37	0,296	3,09
7	0,266	2,26	0,464	2,96	0,338	3,25
8	0,169	1,56	0,384	2,36	0,181	2,05
9	0,023	0,47	0,295	1,83	0,017	0,55
10	0,253	1,89	0,268	1,63	0,143	1,65
11	0,156	1,49	0,317	2,02	0,161	1,92
12	0,164	1,42	0,233	1,46	0,102	1,37
13	0,054	0,62	0,127	0,79	0,050	0,79
14	0,020	0,42	0,232	1,45	0,016	0,51
15	0,242	1,90	0,257	1,63	0,145	1,73
Image	0,137	0,11	0,250	0,14	0,097	0,12
SM	0,256		0,267		0,149	
					0,096	0,372
						0,22

**Tableau 3.6** – Rapports atomiques calculés sur 15 zones de 0,7 x 0,7  $\mu\text{m}^2$  l'échantillon 3380 (voir Figure 3.13) par calibration à un standard interne (voir texte).

L'erreur indiquée correspond à l'écart type des rapports mesurés sur chaque pixel de la zone de 0,7 x 0,7  $\mu\text{m}^2$  par rapport au rapport moyen sur cette même zone. L'analyse "Image" est celle de l'ensemble de l'image nano-Sims, 9 x 9  $\mu\text{m}^2$ . L'analyse SM correspond aux rapports atomiques mesurés sur le matériel de départ par microsonde électronique.

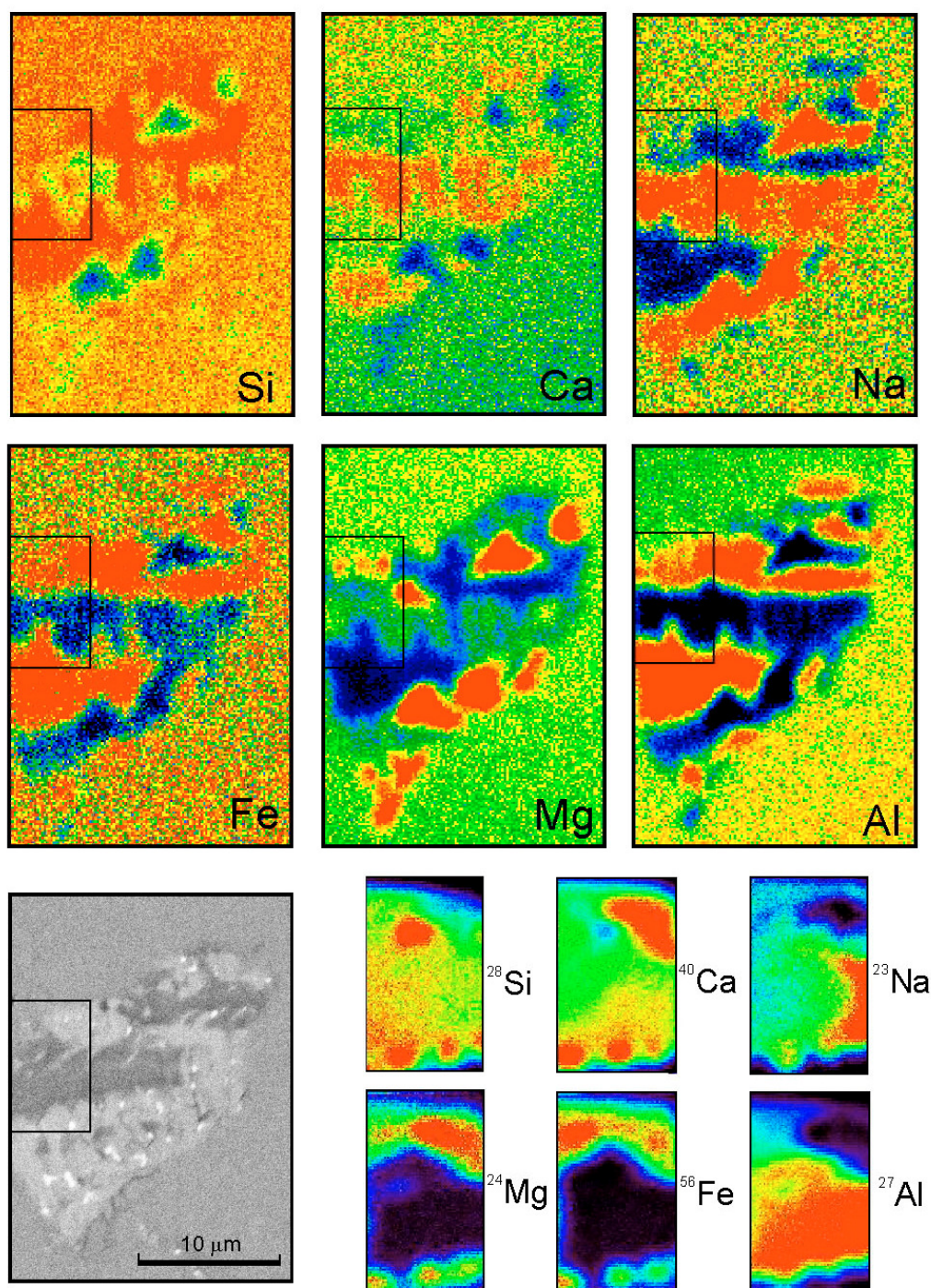


De la même manière, la superposition des cartographies ioniques et électroniques montre des incohérences (Figure 3.14). Par exemple, les zones sombres de l'image FEGSEM apparaissent enrichies en  $^{27}\text{Al}$  sur les images ioniques, alors qu'elles sont appauvries en Al sur les cartographies électroniques. On retrouve ces anti-corrélations sur les images de Mg et Ca. Ces désaccords ne semblent pas provenir d'un problème de re-positionnement des images, ou d'interférences de masses lors de la mesure des ions secondaires, mais plutôt de différences de résolution spatiale entre les deux types d'analyse. Alors que le volume analysé par la microsonde électronique est de l'ordre du micromètre cube, celui de la sonde ionique est beaucoup plus réduit, quelques centaines de nanomètres cubes. Sur des échantillons montrant une hétérogénéité à l'échelle du micron, la comparaison directe d'une analyse nanoSIMS et d'une analyse microsonde apparaît donc difficile.

Analyse	Rapports atomiques				
	Mg/Si	Ca/Si	Fe/Si	Na/Si	Al/Si
A	0,278	0,386	0,200	0,044	0,177
B	0,239	0,423	0,234	0,054	0,205
C	0,260	0,253	0,135	0,100	0,368
D	0,058	0,274	0,073	0,137	0,476
E	0,198	0,415	0,217	0,054	0,242
F	0,204	0,378	0,210	0,052	0,230
G	0,206	0,380	0,191	0,043	0,170
H	0,256	0,259	0,133	0,094	0,373
I	0,274	0,257	0,123	0,100	0,440
J	0,255	0,250	0,143	0,101	0,373
K	0,260	0,254	0,136	0,098	0,374
SM	0.256	0.267	0,149	0.096	0,372

**Tableau 3.7** – Rapports atomiques mesurés sur l'échantillon 3380 par microsonde électronique.

La position des points d'analyse A à K est indiquée sur la Figure 3.9. L'analyse SM correspond au verre de MORB initial.



**Figure 3.14** – Comparaison des cartographies électroniques (Si, Ca, Na, Fe, Mg, Al) et ioniques ( $^{28}\text{Si}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ) réalisées sur l'échantillon 3380.

L'échelle des intensités varie du rouge pour les nombres de coups élevés, au noir pour les faibles nombres de coups. L'image FEGSEM de la zone d'analyse est reportée en bas, à gauche. La position des images ioniques par rapport aux images électroniques est indiquée par un encadré. On observe une anti-corrélation entre les deux types d'images pour les éléments Al, Mg et Ca.

### 3.3.5 Perspectives

Ces travaux préliminaires ont permis de définir les conditions d'acquisition de cartographies ioniques sur des échantillons de pétrologie expérimentale. Une résolution spatiale de 350 nm a ainsi pu être obtenue pour l'analyse des éléments majeurs. Une procédure de calibration par standard interne est proposée pour traduire les rapports isotopiques mesurés en analyses élémentaires quantitatives. Ce standard interne peut être une zone non transformée de l'échantillon et de composition connue, ou l'ensemble de la zone d'analyse en faisant l'hypothèse que celle-ci est représentative de la chimie du matériel de départ. Toutefois, les analyses nanoSIMS n'ont pu être validées par des mesures de microsonde électronique, du fait des différences de volumes d'analyse entre les deux types de sondes. Pour résoudre ce problème, une Analyse en Composantes Principales (ACP) des images ioniques et électroniques a été entreprise. Elle devrait permettre de déterminer si des phases de chimie identique (exprimées sous la forme des composantes principales) se retrouvent dans les deux types d'images indépendamment de leurs positions spatiales.

Par ailleurs, des courbes de calibration empiriques reliant les rapports élémentaires  $I^M/I^{Si}$  à la concentration de l'élément  $M$  ont été établies pour différentes espèces minérales: pyroxènes, grenat, plagioclases et olivine principalement (*e.g.* Shimizu, 1997). Ces courbes pourront être utilisées pour l'analyse d'échantillons dont la minéralogie serait parfaitement connue.

## Bibliographie

- Avrami, M. (1939) Kinetics of Phase Change, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103-1112.6
- Cahn, J.W. (1956) The kinetics of grain boundary nucleated reactions, *Acta Metal.*, **4**, 449-459.
- J.W. Christian (1975) *Transformations in metals and alloys*, Pergamon, New York.
- Larson, A.C., Von Dreele, R.B., (1994) *General structure analysis system*. In: Los Alamos Manual Report, **86**, 748.
- Lasaga, A.C. (1998) *Kinetic Theory in the Earth Sciences*, Princeton University Press, Princeton (NJ), pp. 811.
- Le Bail, A. (1976) Interprétation du profil des raies de diffraction de rayons X par des solides divisés – Etude de la transformation d'un hydroxynitrate de nickel en hydroxyde, *Thèse 3<sup>ème</sup> cycle*, Université de Rennes, pp. 124.
- Lee, J.K., Earmme, Y.Y., Aaronson, H.I., Russell, K.C. (1980) Plastic relaxation of the transformation strain energy of a misfitting spherical precipitate: ideal plastic behavior, *Phys. Earth Planet. Int.*, **89**, 177-197.
- Liu, M., Yund, R.A. (1993) Transformation kinetics of polycrystalline aragonite to calcite : new experimental data, modeling and implications, *Contrib. Min. Pet.*, **114**, 465-478.
- Liu, M., Yund, R.A. (1995) The elastic strain energy associated with the olivine-spinel transformation and its implications, *Phys. Earth Planet. Int.*, **89**, 177-197.
- Reed, S.J.B. (1989) Ion microprobe analysis – a review of geological applications, *Mineral. Mag.*, **53**, 3-24.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65-71.
- Rubie, D.C. (1986) The catalysis of mineral reactions by water and restrictions on the presence of aqueous fluid during metamorphism, *Mineral. Mag.*, **50**, 399-415.
- Shimizu, N., Semet, M.P., Allègre, C.J. (1978) Geochemical applications of quantitative ion-microprobe analysis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1321-1334.
- Shimizu, N. (1997) Principles of SIMS and modern ion microprobes, in: Gill, R. (Ed.), *Modern Analytical geochemistry*, Addison Wesley Longman, Harlow, 235-242.
- Spry, A. (1969) *Metamorphic textures*, Pergamon, New York, pp.350.
- Turnbull, D. (1956) Phase Changes, *Solid State Phys.*, **3**, 225-306.



## Chapitre 4

# Cinétique de la transition coesite-quartz et exhumation des roches de ultra-haute pression

### Sommaire

---

- 4.1 Découverte du métamorphisme de ultra-haute pression (UHP)
  - 4.2 Les chemins Pression-Temperature-temps
  - 4.3 La cinétique des réactions de rétro-morphose
  - 4.4 Kinetics of the coesite-quartz transition: Application to the exhumation of ultrahigh-pressure rocks
    - 4.4.1 Introduction
    - 4.4.2 Experimental and analytical methods
    - 4.4.3 Analysis of the kinetic data
    - 4.4.4 Application of the kinetic results to natural examples
  - 4.5 Conclusion
-



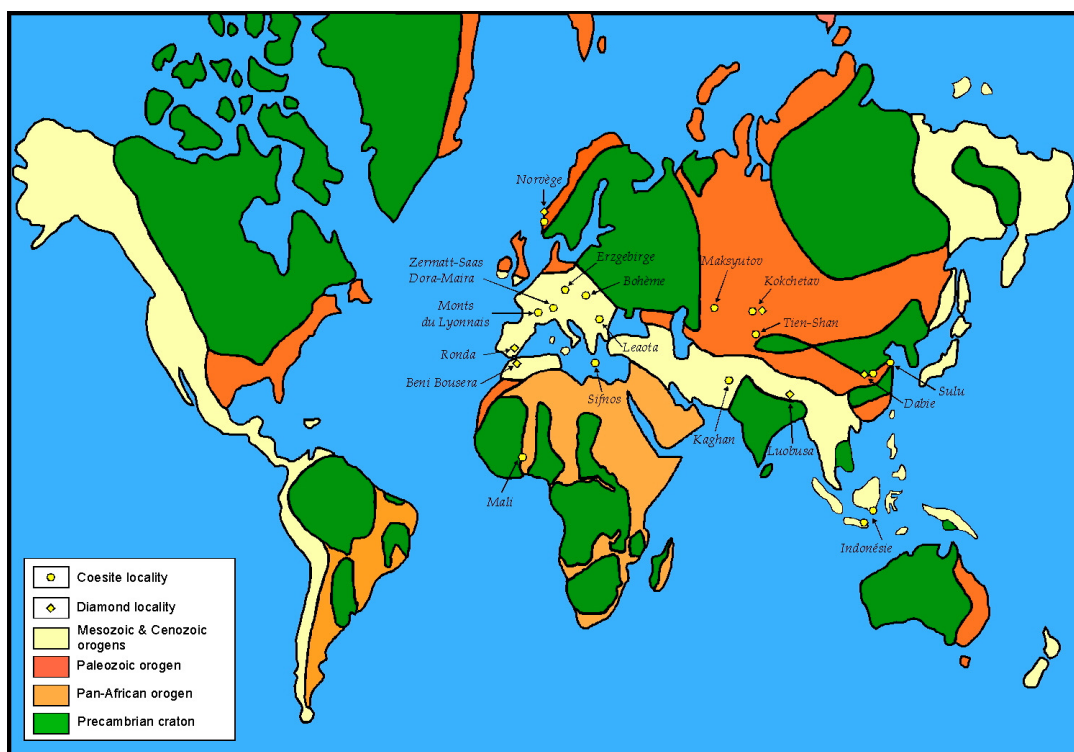
#### 4.1 Découverte du métamorphisme de ultra-haute pression (UHP)

La disparition du domaine océanique par subduction entraîne la collision des marges continentales et la formation d'une chaîne de montagne. Des témoins du métamorphisme HP – BT de la lithosphère plongeante se retrouvent au sein de ces chaînes de collision sous forme de massifs imbriqués entre les domaines continentaux (*e.g.* Ernst, 1988). Ces massifs sont constitués de lithologies variées: metabasites, péridotites à grenat, roches de composition quartzo-feldspathique, qui correspondent à un échantillonnage des différentes unités litho-structurales de la zone de subduction: croûte océanique, manteau supérieur mais aussi croûte continentale. Leurs assemblages minéralogiques sont caractéristiques d'une recristallisation à haute, voir très haute pression,  $P > 20$  kbar, et relativement basse température,  $T = 600 \pm 150^\circ\text{C}$ . Des minéraux reliques de très hautes pressions tels que la coésite ( $P > 28$  kbar, Chesnokov & Popov, 1965) ou le diamant ( $P > 35$  kbar; Sobolev & Shatsky, 1990) ont été découverts, et ont permis de définir le faciès métamorphique de ultra-haute pression (UHPM). Ce faciès est aujourd'hui reconnu dans de nombreuses orogènes phanérozoïques (Figure 4.1, pour une revue voir Coleman & Wang, 1995); citons notamment le massif de Dora Maira dans les Alpes (Chopin, 1984), ou l'unité des Monts du Lyonnais dans le Massif Central Français (Lardeaux *et al.*, 2001).

Bien que représentant un très faible volume de roches comparé à l'ensemble d'une chaîne de montagne, ces unités UHP sont significatives des mécanismes de la subduction – collision. Le métamorphisme UHP de lithologies d'affinité continentale montre que la marge continentale, pourtant réputée "insubmersible" du fait de sa faible densité (Isaaks & Sykes, 1968), peut être entraînée dans la subduction jusqu'à des profondeurs dépassant 100 km. La subduction continentale de la plaque indienne sous la plaque eurasiennne a par exemple été mise en évidence par des profils sismiques au travers de la chaîne Himalayenne (Zhao *et al.*, 1993). D'autre part, la présence de paragénèses de UHP implique un retour vers la surface depuis des profondeurs  $> 100$  km qui permette leur préservation. Les modalités de cette exhumation restent mal connues et de nombreux modèles ont été proposés: modèles d'érosion et de rééquilibrage isostatique (England & Thompson, 1984), de tectonique extensive (Hill &



Baldwin, 1993), de tectonique compressive (Chopin *et al.*, 1991), modèles de prisme (Platt, 1986; Guillot *et al.*, 2000) ou modèles contrôlés par la poussée d'Archimède (Chemenda *et al.*, 1995). Le choix entre les modèles repose sur la comparaison des chemins P-T-t mesurés sur les unités UHP et ceux prédits par ces différents modèles.

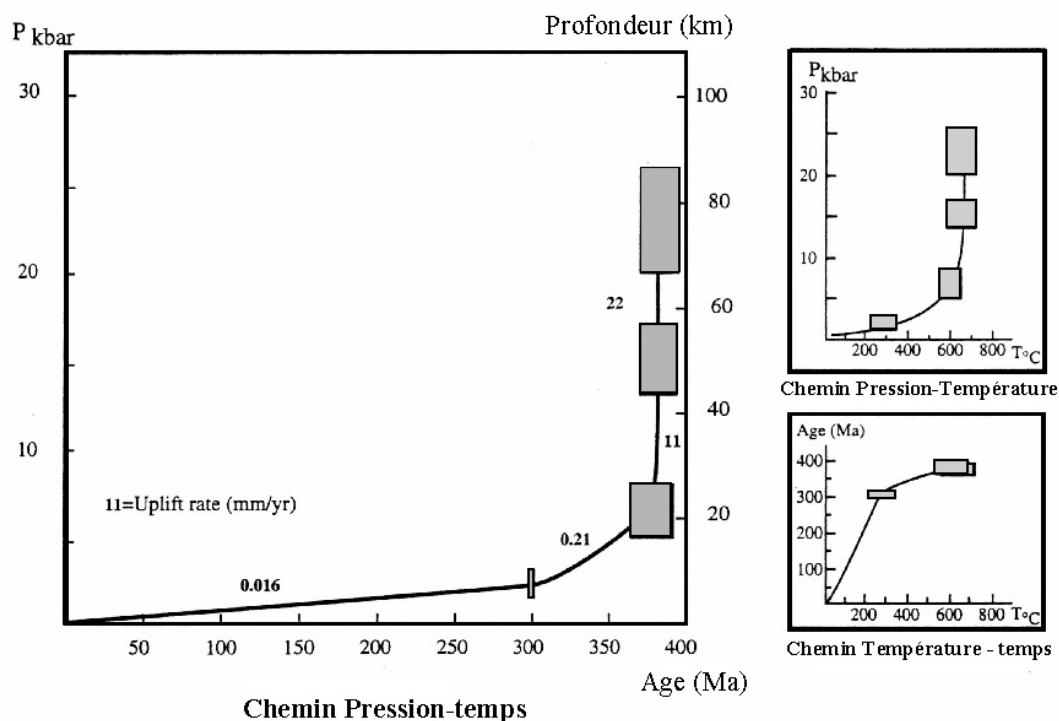


**Figure 4.1** Répartition géographique du métamorphisme de ultra-haute pression (UHP) (d'après Coleman & Wang, 1995).

## 4.2 Les chemins Pression-Température-temps

La reconstruction des chemins Pression – Température – temps (P-T-t) suivis par les roches de HP et UHP lors de leur exhumation repose sur l'association de données de thermobarométrie et de géochronologie. Alors que la thermobarométrie remonte aux conditions P-T de cristallisation, ou d'équilibre, d'une paragenèse minérale; la géochronologie retrace une évolution Température-temps (T-t) de l'unité métamorphique. D'une manière générale, l'exhumation se fait en deux étapes minimum, caractérisées par une évolution P-T et des vitesses très différentes (Figure 4.2; Duchêne *et al.*, 1997). La première partie de la remontée permet l'exhumation depuis 100 à 150 kilomètres de profondeur, jusqu'à près de 40-20 km, et se fait à une vitesse de 5 à 30 mm/an. Cette remontée est quasiment isotherme, ou avec un léger refroidissement. La remontée depuis ces profondeurs

crustales s'effectue ensuite avec des vitesses beaucoup plus lentes,  $< 1$  mm/an, et montre un fort refroidissement.



**Figure 4.2** - Chemin P-T-t rétrograde d'une roche de UHP, l'exemple des éclogites du Münchberg – Massif de Bohême (d'après Duchêne et al., 1997).

Il faut cependant garder à l'esprit que ces évolutions sont issues d'une interpolation entre des points P-T-t ponctuels qui n'opèrent un "échantillonnage" que très parcellaire du retour de ces roches vers la surface. D'autre part, les méthodes de datation montrent leurs limites pour ce qui est de quantifier des vitesses d'exhumation très rapides, puisque la précision des âges est alors proche de la durée caractéristique du phénomène.

### 4.3 La cinétique des réactions de rétromorphose

Puisque la rétromorphose des minéraux de HP est dépendante des conditions P-T-t, la connaissance des cinétiques de ces réactions est susceptible d'apporter des contraintes sur la forme du chemin P-T ou les vitesses d'exhumation. Carlson et Rosenfeld (1981) ont été les premiers à utiliser la cinétique des réactions métamorphiques, en l'occurrence la réaction aragonite-calcite, à l'étude des schistes bleus du complexe franciscain (Californie). C'est dans cette même optique que nous avons entrepris l'acquisition de données cinétiques sur la transition coésite-quartz.

Plusieurs objectifs ont motivés cette étude: (i) valider la méthode d'acquisition des données cinétiques *in situ* en presse Paris-Edimburgh par diffraction des rayons X source synchrotron (voir Chapitre 2); (ii) déterminer une loi cinétique de la transformation à partir des données d'avancement de réaction (voir Chapitre 3); et (iii) confronter la loi cinétique obtenue à des exemples naturels. La transition coésite-quartz a été choisie pour plusieurs raisons. C'est une transition polymorphique, *i.e.* à chimisme constant ( $\text{SiO}_2$ ), ce qui facilite largement l'analyse des données cinétiques. De plus, la courbe d'équilibre coésite-quartz et les mécanismes cristallographiques de la transition ont donné lieu à de nombreuses études (*e.g.* Heaney *et al.*, 1994). Enfin, la coésite a été reconnue dans de nombreuses unités UHP permettant ainsi de disposer d'échantillons ayant subi des chemins rétrogrades variés.

La loi cinétique obtenue est confrontée aux taux de rétromorphose mesurés sur des échantillons naturels. La coésite étant toujours préservée sous forme d'inclusions au sein d'une phase minérale hôte qui joue le rôle de "chambre de compression", la loi cinétique a été couplée à un modèle élastique "hôte-inclusion" (Gillet *et al.*, 1984; Van der Molen & Van Roermund, 1986). Il est ainsi possible de modéliser l'avancement de la réaction coésite-quartz selon différents chemins d'exhumation.

#### 4.4 Kinetics of the Coesite–Quartz Transition: Application to the Exhumation of Ultra–High Pressure Rocks

*Journal of Petrology*, **44**, 773-788, 2003.

J.P. Perrillat, I. Daniel, J.M. Lardeaux and H. Cardon

Laboratoire de Sciences de la Terre  
UMR 5570 CNRS – UCB Lyon1 – ENS Lyon  
Bat 402 Géode, 43 Bd du 11 Novembre 1918,  
69622 Villeurbanne cedex, France.

#### Résumé

La préservation de coésite en inclusion au sein des roches métamorphiques de Ultra-Haute Pression (UHP) a d'importantes implications sur les processus d'exhumation. Les chemins Pression-Température-temps (P-T-t) suivis par ces unités UHP leur de leur remontée vers la surface terrestre doivent rendre compte de la préservation de ce minéral "relique". La cinétique de la transition coésite-quartz  $\alpha$  a été étudiée *in situ* par diffraction de rayons X, dans la gamme de pression 2,1-3,2 GPa et de température 500-1010 °C. L'analyse des données cinétiques par la théorie de nucléation-croissance de Cahn révèle que les réactions

progrades et rétrogrades ont des cinétiques différentes. La transformation quartz → coésite est plus rapide d'un ordre de grandeur que la transformation coésite → quartz. Ces transitions sont caractérisées par un taux de nucléation très élevé de sorte que leur cinétique globale est contrôlée par le processus de croissance. Pour la transition coésite → quartz, des taux de croissance sont déterminés à l'aide de l'équation de Turnbull avec une énergie d'activation pour la transition de 163 kJ/mol. Un modèle numérique couplant cette loi cinétique au rôle de chambre de compression joué par le minéral hôte permet de discuter la contribution de la cinétique dans la préservation de coésite. Ce modèle montre qu'au-delà de 400 °C, la transformation de la coésite en quartz est principalement contrôlée par le rôle élastique du minéral hôte, alors qu'à plus basse température la cinétique est le facteur limitant. L'influence de la forme du chemin P-T et des vitesses d'exhumation sur le taux de rétromorphose est discutée, en vue d'utiliser le pourcentage de transformation des inclusions de coésites naturelles pour contraindre les chemins P-T-t.

## Abstract

The kinetics of the quartz-coesite phase transition has been studied *in situ* by X-ray diffraction in the 2.1-3.2 GPa, 500-1010 °C pressure-temperature range. Analysis of the data within Cahn's model of nucleation and growth at grain boundaries reveals that the prograde and retrograde reactions have different kinetics. The quartz → coesite transformation is one order of magnitude faster than coesite → quartz. Both reactions are characterised by high nucleation rates, so that the overall reaction kinetics is controlled by crystal growth processes. For the coesite → quartz transformation, growth rates are extrapolated using Turnbull's equation with an activation energy for the transition of  $163 \pm 23 \text{ kJ mol}^{-1}$ . This kinetic law is combined with an “inclusion in a host” elastic model to study the contribution of kinetics in coesite preservation. This numerical modelling shows that above 400°C retrograde transformation of coesite to quartz is mainly controlled by the “pressure vessel” effect of the host phase, whereas reaction kinetics is the controlling factor at lower temperatures. The influence of the shape of the P-T path and the exhumation rate upon the retrogression of coesite to quartz are investigated in order to use the percentage of un-retrogressed coesite inclusions to constrain P-T-t paths.

**Key words :** *coesite; quartz; kinetics; ultra-high pressure metamorphism; P-T-t paths*

#### 4.4.1 Introduction

The discovery of coesite (Chopin, 1984; Smith, 1984) and micro-diamonds (Sobolev & Shatsky, 1990; Dobrzhinetskaya *et al.*, 1995) in metamorphic rocks led to the definition of the Ultra High Pressure (UHP) metamorphic facies. This facies has been now recognized world-wide in Phanerozoic orogenic domains (*e.g.* Coleman & Wang, 1995; Carswell, 2000), such that the burial of crustal rocks to mantle depths (>90 km) and their subsequent exhumation to the Earth's surface appears as a common process. The processes by which UHP metamorphic rocks are exhumed is still incompletely understood and several competing models exist (*e.g.* Ahnert, 1970; Cowan & Silling, 1978; Cloos, 1982; Platt, 1986, 1993; Andersen & Jamveit, 1990; England & Molnar, 1990; Chemenda *et al.*, 1995; Guillot *et al.*, 2000). Discriminating between these models requires comparison of Pressure-Temperature-time (P-T-t) paths calculated for the UHP units with those predicted by theoretical models (*e.g.* Duchêne *et al.*, 1997). In particular, these P-T-t paths should allow the survival of high-pressure minerals such as coesite. The partial preservation of coesite is commonly explained by its inclusion in a host phase that acts as a “pressure vessel”. Purely elastic models based on the internal pressure in the inclusion (Gillet *et al.*, 1984; Van der Molen & Van Roermund, 1986) allow degrees of retrogression, in agreement with those observed in natural samples, to be calculated. However, these models do not take into account the kinetics of the coesite-quartz transformation which might be a controlling factor. Kinetic data for this transition are scarce; only four recent studies (Zinn *et al.*, 1995, 1997a, 1997b; Mosenfelder & Bohlen, 1997) and an earlier one by Babich *et al.* (1989) are reported in the literature and display different kinetics.

The purpose of this contribution is first to present new kinetic data on the coesite-quartz transformation obtained by *in situ* X-ray diffraction using synchrotron radiation (Skelton *et al.*, 1983; Will & Lauterjung, 1987). We analyse the kinetic data using the model of grain boundary nucleation and interface-controlled growth of Cahn (1956) which allows us to determine the kinetic law of the coesite to quartz transformation. This kinetic law is then combined with an “inclusion in a host” elastic model to calculate the percentage of transformation of a coesite inclusion in a pyrope-rich garnet from the French Massif Central (Monts du Lyonnais UHP unit). The influence of the shape of the P-T paths and the exhumation rate upon the degree of retrogression of coesite to quartz is investigated in order to use the percentage of un-retrogressed coesite as a new constraint for the construction of P-T-t paths.

#### 4.4.2 Experimental and analytical methods

##### – Starting material

In order to study the influence of grain size on kinetics, two kinds of samples were used:

- a micronic powder of  $\alpha$ -quartz (grain diameter of 1 to 2  $\mu\text{m}$ ) intimately mixed with 5 wt % of NaCl + Au powder. This material has a OH content lower than  $100 \cdot 10^{-6}$  H/Si. This powder was pressed and heated simultaneously in the 500-1100  $^{\circ}\text{C}$ , 2-3 GPa range, within the stability field of  $\alpha$ -quartz. During this annealing time, grain growth eliminated small grains, elastic strain was relaxed and high dislocation densities were reduced to obtain relaxed grains 2 to 10  $\mu\text{m}$  in diameter (samples 1-3).
- two cylinders of Suprasil<sup>®</sup> (synthetic dry type) silica glass ( $l=1.45$  mm,  $\varnothing=1.5$  mm) separated by a 50  $\mu\text{m}$  thin layer of NaCl + Au powder. This glass has a low OH content of  $10 \cdot 10^{-6}$  H/Si. It was subjected to P-T conditions in the coesite stability field for grain growth, until the coesite diffraction lines were observed. This procedure led to a grain size of 50  $\mu\text{m}$  (samples 4 & 5).

##### – Experimental apparatus

Experiments were performed at the DW11 beamline of the Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (L.U.R.E., Orsay-France) by Energy Dispersive X-ray (EDX) diffraction. The energy profile of the incident beam enabled diffraction patterns to be collected over the energy range 10-60 keV. The polychromatic beam was collimated to dimensions of  $100 \times 50$   $\mu\text{m}$ . Diffracted X-rays were recorded by a solid state multichannel Ge detector at a fixed angle of  $2\theta = 6.3^{\circ}$ .

The use of a Paris-Edinburgh vessel (Besson *et al.*, 1992) enables the application of hydrostatic pressures up to 7 GPa and temperatures up to 2000  $^{\circ}\text{C}$  on an experimental volume of several cubic millimetres. As a consequence of this large experimental volume, combined with the high brilliance of the synchrotron radiation, diffraction patterns could be collected within 30 to 60 s. The cell assembly, placed between two anvils, was made of three main parts: the pressure-transmitting medium, the heating device, and the sample. The transmitting pressure medium consisted of a mixture of amorphous boron and epoxy resin. Since its deformation is almost reversible (Le Godec, 1999), it is possible to work also along decompression paths. Consequently, measurements on several pressure cycles were done. The

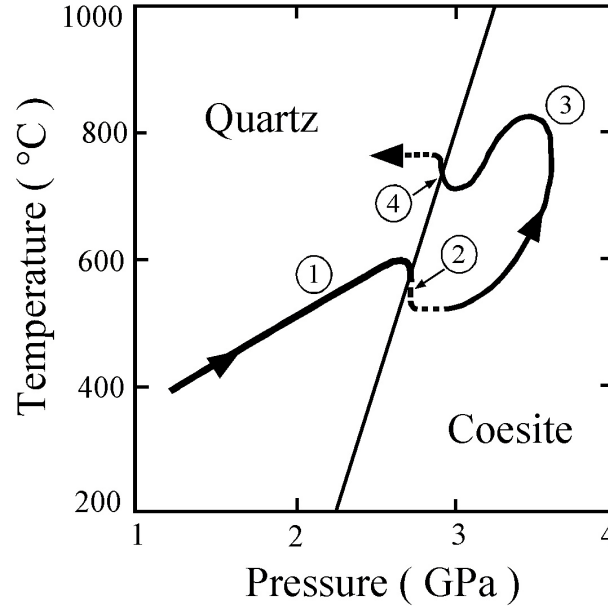
heating device was a cylindrical graphite furnace connected to a high-intensity power supply. Temperature was adjusted rapidly by varying the electrical power delivered to the furnace. The internal volume of the furnace was about 6 mm<sup>3</sup> (l=3 mm, Ø=1.5 mm).

Temperature was measured by a K-type thermocouple in contact with the sample. The temperature gradient in the cell assembly was estimated by numerical modelling to be of the order of 10 °C/mm at 700 °C (Hammi, 1995). The temperature uncertainty was estimated to be  $\pm 20$  °C. In order to determine the pressure *in situ*, a powder of NaCl + Au was added to the sample as an internal pressure standard. Pressure was calculated from Vinet's equation of state (Vinet *et al.*, 1987) for NaCl and Au using the estimated temperature and lattice parameters determined from X-ray diffraction patterns acquired periodically during each experiment. Unit-cell parameters and the volume of NaCl and Au were refined by a least-squares fitting technique using respectively the (111), (200), (220), (222) and the (111), (200), (220), (311) diffraction lines. The estimates using either NaCl or Au give nearly similar results (the difference between the two estimates being generally lower than the pressure uncertainty). The pressure uncertainty, related to discrepancies in the positioning of standard diffraction lines and propagation of temperature uncertainty, is considered to be  $\pm 0.1$  GPa.

#### – Experimental procedure

After synthesis, the samples were subjected to the P-T conditions required for the kinetic experiment. The high-pressure cell was carefully aligned with respect to the X-ray set-up and kept at constant position. The P-T path followed during an experiment is schematically shown in Figure 4.3. In the case of the quartz  $\rightarrow$  coesite transformation, once the sample was under high pressure and temperature, close to the coesite-quartz equilibrium, the temperature was slightly decreased until the first coesite diffraction lines were observed. The P-T conditions were then held constant as long as the transition proceeded. After complete phase transformation (*i.e.* when quartz diffraction lines disappear), pressure and temperature were increased to achieve the completion of the reaction throughout the sample volume. A similar procedure was used to study the coesite  $\rightarrow$  quartz transition. As a consequence of the purely elastic behaviour of the pressure transmitting medium, several prograde and retrograde transformations could be studied within the same sample. During transition, X-ray diffraction patterns were collected every 1-3 min with a counting time for each pattern of 30-60 s. Even for the shortest counting times, the diffraction patterns showed a good resolution and a high signal to noise ratio. At the end of each experiment, the temperature was quickly decreased

(25 °C/min) to quench the sample texture. Pressure was decreased progressively (50 MPa/min) to prevent crack formation in the sample. The recovered samples were then prepared for SEM study to estimate grain size.



**Figure 4.3** - Representative experimental P-T path.

Numbers refer to (1) pressure and temperature rise, (2) isobaric cooling, (3) high temperature stage, (4) isobaric heating. A same sample was cycled several times across the quartz-coesite transition.

#### – Data processing

Seven coesite → quartz and five quartz → coesite transitions were achieved in the pressure range 2.1-3.2 GPa and the temperature range 500-1010 °C (Table 4.1). The degree of transformation  $X$  can be estimated from the relative intensity of the quartz and coesite diffraction peaks. For each peak, the position (*i.e.* the energy in keV) and the intensity at peak maximum (*i.e.* peak height, in number of photons/m<sup>2</sup>/s) were evaluated by fitting the diffraction spectra with Gaussian curves, after background subtraction. Since the conditions of spectrum acquisition (*i.e.* counting time, intensity of incident X-rays) varied with time, intensities were normalized to the intensity of the  $\beta_4\text{L}_\text{I}\text{M}_\text{II}$  fluorescence X-ray of Au. The degree of transformation  $X(t)$  is thus calculated as:

$$1 - X(t) = \frac{I_{at}}{I_{a0}} \quad [1]$$



where  $I_{at}$  is the normalized intensity of the highest diffraction peak for phase  $a$  ((040) coesite or (101) quartz) at time  $t$ , and  $I_{a0}$  the value at time  $t = 0$ . When possible, the degree of transformation is also calculated using the (112) (100) quartz or the (031) (021) coesite diffraction lines. For experiments below 900 °C, both methods give similar results demonstrating the lack of preferred orientation; preferred orientations do, however, seem to develop in experiments above 900 °C.

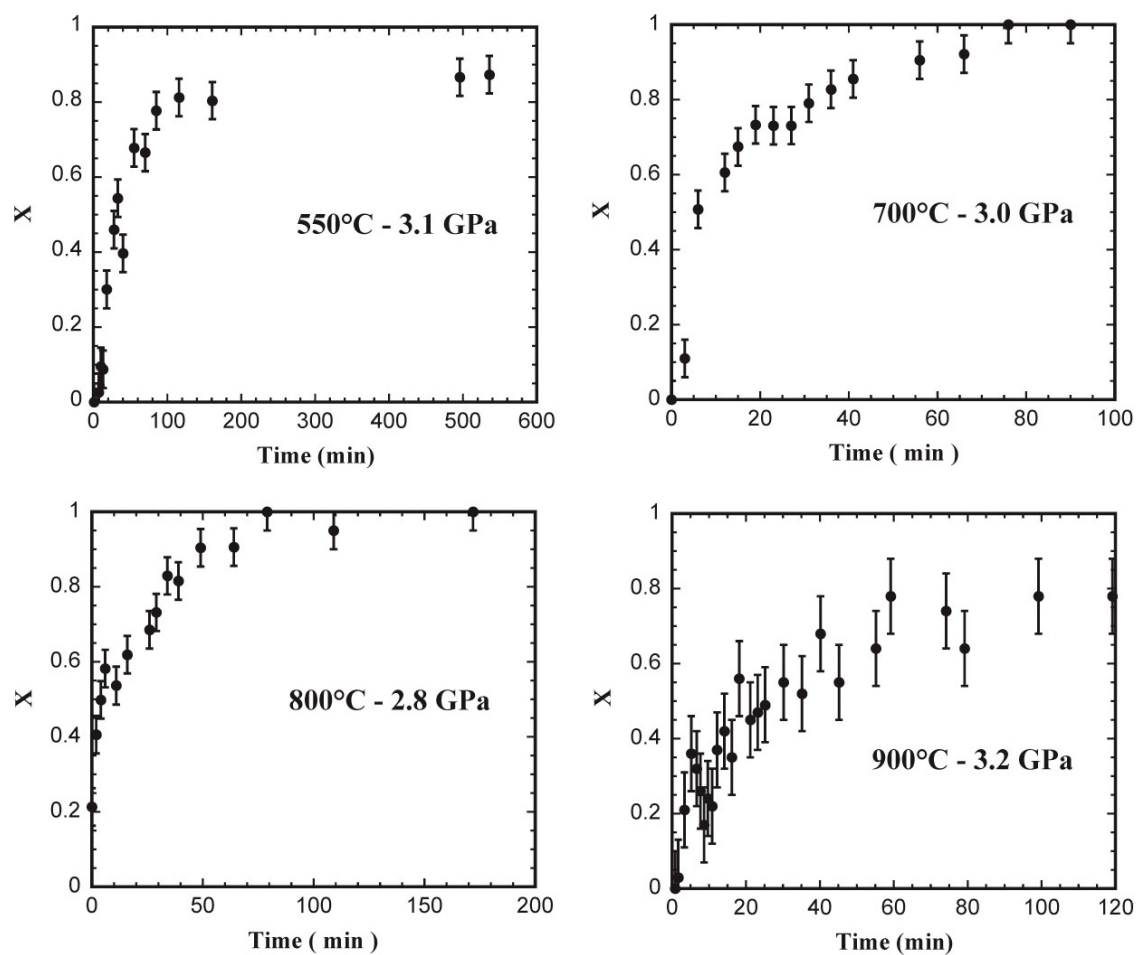
Sample no.	Reaction	Pressure ( GPa ) ( $\pm 0.1$ )	Temperature (°C) ( $\pm 20$ )	Pressure overstep ( GPa )		Duration (min)	Grain size ( $\mu\text{m}$ )	Degree of transformation ( % )
				( a ) *	( b )*			
3	Qtz $\rightarrow$ Coe	2.8	500	0.28	0.07	30	5	0
3	Qtz $\rightarrow$ Coe	3.1	550	0.53	0.32	536	5	~ 90
2	Qtz $\rightarrow$ Coe	3.0	700	0.38	0.20	84	5	100
2	Qtz $\rightarrow$ Coe	2.8	800	0.02	-0.15	172	5	100
2	Qtz $\rightarrow$ Coe	3.2	900	0.36	0.19	119	5	~ 80
3	Coe $\rightarrow$ Qtz	2.2	550	0.35	0.55	180	5	0
1	Coe $\rightarrow$ Qtz	2.6	600	- 0.02	0.18	606	2	100
2	Coe $\rightarrow$ Qtz	2.3	700	0.31	0.50	655	5	~ 90
2	Coe $\rightarrow$ Qtz	2.5	800	0.30	0.48	255	5	~ 100
3	Coe $\rightarrow$ Qtz	2.4	900	0.44	0.62	10	5	95
4	Coe $\rightarrow$ Qtz	2.8	910	0.06	0.23	575	50	100
5	Coe $\rightarrow$ Qtz	2.9	1010	0.04	0.20	14	50	100

\*Pressure overstep determined in comparaison with the coesite-quartz equilibrium of (a) Mirwald & Massonne (1980), (b) Bose & Ganguly (1995).

**Table 4.1** - *Experimental conditions and results.*

*The degree of transformation is estimated from the X-ray diffraction spectra. Duration is the time during which the sample was kept at the given temperature and pressure.*

Figures 4.4a & 4.4b illustrate the transformation-time data obtained in the experiments. These data show a good time resolution, of the order of a minute, and a low uncertainty in the degree of transformation, as low as 0.05 to 0.1 for experiments up to 900 °C. The uncertainty is mainly linked to the error propagation on the intensity of the diffraction peaks.



**Figure 4.4a**

**Figure 4.4** - Transformation-time data at specific temperatures and pressures (a) for the quartz  $\rightarrow$  coesite transition, (b) for the coesite  $\rightarrow$  quartz transition.

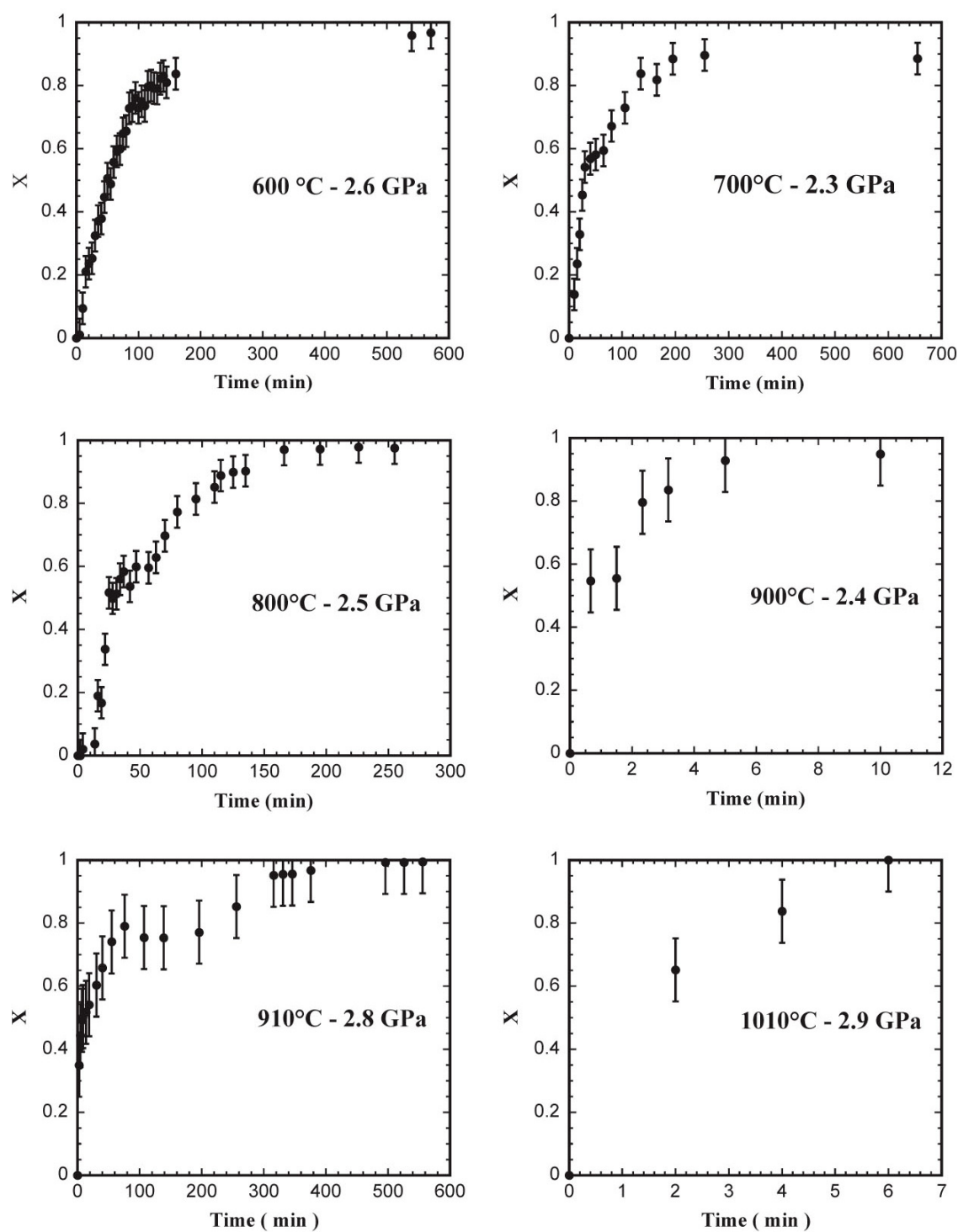


Figure 4.4b

### 4.4.3 Analysis of the kinetic data

#### – Relative influence of nucleation and growth

The formation of a new phase in the sample results from a combination of nucleation and growth processes whose relative influence on kinetics must be determined. The kinetics of polymorphic phase transitions is usually described using the Avrami equation (Avrami, 1939) which expresses the degree of transformation  $X$  as a function of time  $t$ :

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad [2]$$

where  $k$  and  $n$  are constants whose values depend on the relative importance of nucleation and growth. A modified form of this equation for isobaric-isothermal interface-controlled transformations has been proposed by Cahn (1956):

where:

$$X(t) = 1 - \exp\left[-2S \int_0^{y'} \{1 - \exp(-z) dy\}\right] \quad [3]$$

$$z = \pi \int_0^{t-t'} N[x'^2(t-\tau)^2 - y^2] d\tau$$

$N$  is the nucleation rate at grain boundaries,  $x'$  the growth rate of the product phase,  $S$  the grain boundary area,  $y' = x't$  the growth distance after time  $t$ ,  $\tau$  the time at which a nucleus forms, and  $t'$  the necessary time for a nucleus to grow to radius  $y$ . This model relies on a steady-state transformation scheme with both nucleation and growth rates constant. Two limiting cases have been discussed by Cahn (1956). Before site saturation (*i.e.* before the nucleation sites on the grain surface are exhausted), the kinetic equation [3] can be expressed by:

$$X(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\pi}{3}\right)Nx'^3 t^4\right] \quad [4]$$

After site saturation, the transformation proceeds only by growth, and equation [3] becomes:

$$X(t) = 1 - \exp(-2Sx't) \quad [5]$$

Comparing [4] and [5] to the Avrami equation [2], we see that the value of  $k$  varies between  $[-(\pi/3)Nx'^3]$  and  $[-2Sx']$  for the two limiting cases. Similarly,  $n$  varies between 1 and 4 for instantaneous and slow nucleation respectively.

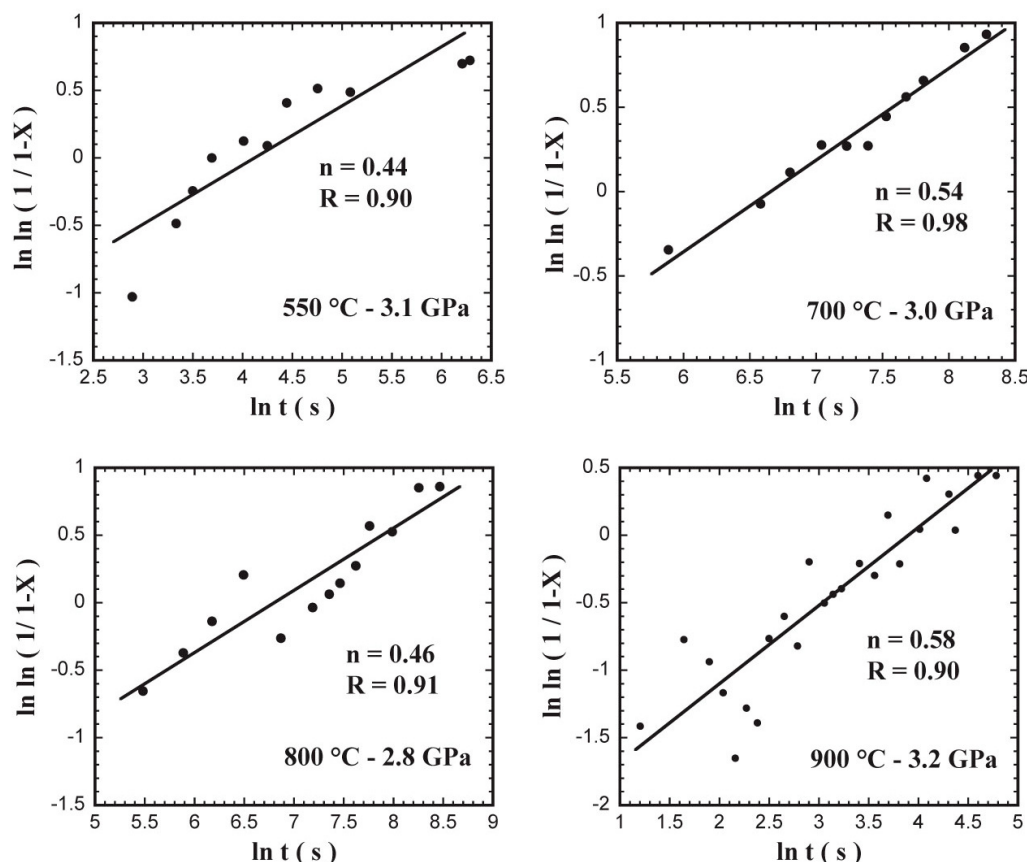


Figure 4.5a

**Figure 4.5** -  $\ln(t)$  vs.  $\ln \ln(1/(1-X))$  plots. The slope  $n$  of the straight lines defined by the data and the correlation coefficient  $R$  are shown. (a) quartz  $\rightarrow$  coesite transition, (b) coesite  $\rightarrow$  quartz transition.

The values of  $n$  for our experimental data have been determined from the slope of plots of  $\ln(\ln[1/(1-X)])$  against  $\ln(t)$  (Figures 4.5a & 4.5b). Linear least square fits to these data give values of  $n$  in the 0.44-0.58 range for prograde transitions, and in the 0.42-1.09 range for retrograde transitions. The  $n$  values can be alternatively deduced by adjusting the  $k$  and  $n$  parameters of the Avrami equation to the  $X(t)$  data (Table 4.2). Both methods led to similar results, and to  $n$  values always close to or lower than one, indicating a high nucleation rate for both prograde and retrograde transformations. Values for  $n$  below the theoretically lowest value of one have already been reported by Rubie *et al.* (1990) in their study of the  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  olivine-spinel transformation and can be related to the weakness of the simple model of Cahn to describe data with accuracy. This very fast nucleation is confirmed by the strong slope of the  $X(t)$  curves during the first stages of transformation (Figure 4.4). The addition of a NaCl + Au powder to the sample does not seem to affect the nucleation rate since there is no

significant differences in the  $n$  values and the shape of  $X(t)$  curves between experiments where the NaCl + Au powder is mixed with the  $\alpha$ -quartz or put as a layer between cylinders of Suprasil glass. The overall kinetics of transformation is thus controlled by growth processes. As a consequence, our study focuses on the determination of growth rates at various P-T conditions.

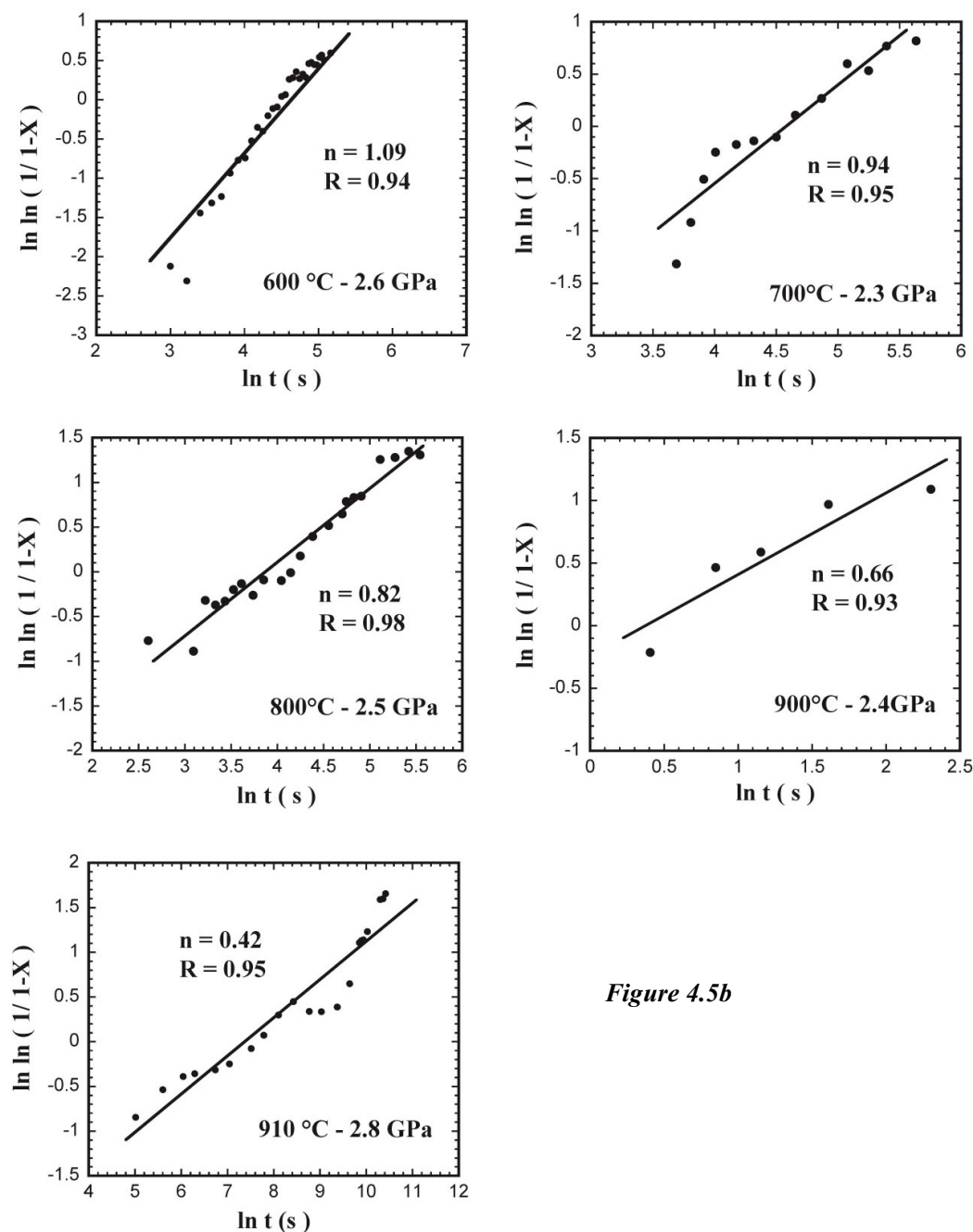


Figure 4.5b

Ech.	Transition	Pressure ( GPa )	Temperature ( °C )	k constant	n exponent	
					( a )	( b )
3	Qtz → Coe	2.8	500	-	-	-
3	Qtz → Coe	3.1	550	$3.1 (\pm 1.6) \times 10^{-4}$	$0.96 (\pm 0.1)$	0.44
2	Qtz → Coe	3.0	700	$2.3 (\pm 0.5) \times 10^{-3}$	$0.73 (\pm 0.1)$	0.54
2	Qtz → Coe	2.8	800	$5.9 (\pm 1.4) \times 10^{-3}$	$0.42 (\pm 0.1)$	0.46
2	Qtz → Coe	3.2	900	$1.5 (\pm 0.3) \times 10^{-3}$	$0.61 (\pm 0.1)$	0.58
3	Coe → Qtz	2.1	550	-	-	-
1	Coe → Qtz	2.6	600	$5.2 (\pm 2.0) \times 10^{-6}$	$1.70 (\pm 0.1)$	1.09
2	Coe → Qtz	2.3	700	$9.2 (\pm 2.0) \times 10^{-4}$	$0.69 (\pm 0.1)$	0.94
2	Coe → Qtz	2.5	800	$3.0 (\pm 0.9) \times 10^{-4}$	$1.00 (\pm 0.1)$	0.82
3	Coe → Qtz	2.4	900	-	-	0.66
4	Coe → Qtz	2.8	910	$36.8 (\pm 14.0) \times 10^{-3}$	$0.62 (\pm 0.1)$	0.42
5	Coe → Qtz	2.9	1010	-	-	-

(a) *n* exponent estimated by fitting data to the Avrami equation. The *k* constant value associated with this fit is shown.

(b) *n* exponent calculated from the slope of a  $\ln(\ln(1/1-X))$  vs.  $\ln(t)$  diagram.

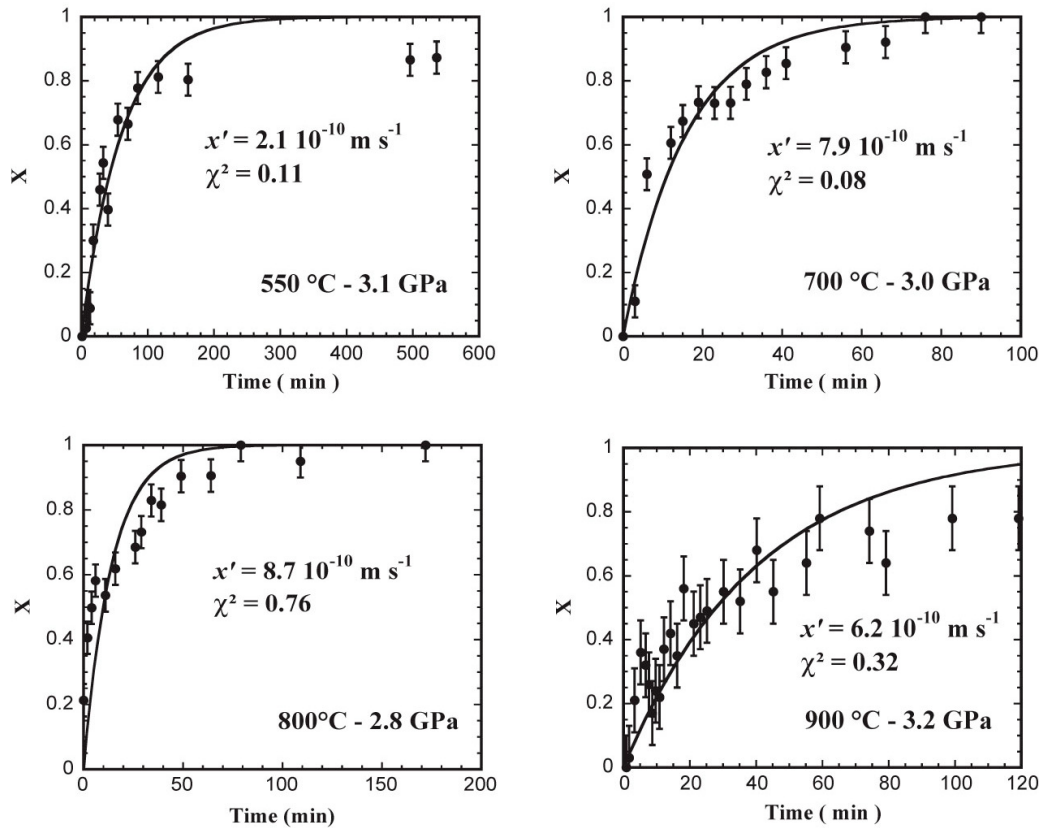
**Table 4.2** - Comparison between *n* exponents obtained by fits or graphically.

### – Determination of growth rates

Growth rates ( $x'$ ) at isobaric and isothermal conditions are calculated by fitting the  $X(t)$  data to equation [5] with a linear regression algorithm minimizing a chi-square function. The grain boundary surface area  $S$  is taken as  $S = 3.35/d$ , where  $d$  is the mean grain size of each sample, estimated from SEM observations (Table 4.1). Although established for tetrakaidecahedral grains, this relation leads to reasonable values of  $S$  for most shapes (Liu & Yund, 1993). The best fits, together with the optimized value for  $x'$  and the chi-square value ( $\chi^2$ ), are displayed in Figures 4.6a & 4.6b. Interestingly, the transformation-time data do not show a random scatter around the fitted Cahn curve, but often lies below this curve in the last stages of transformation. This indicates a decrease in growth rates which is not considered in the Cahn model based on the assumption of constant growth. This decrease in growth rates may be caused by grains impingement or the development of transformation stress.

The study of growth rates results in two major conclusions. First, prograde and retrograde reactions have different kinetics. The quartz → coesite transformation is more or less one order of magnitude faster than coesite → quartz. For example, at 700 °C the growth

rate is  $7.9 \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$  for the quartz  $\rightarrow$  coesite transition and  $4.1 \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$  for the coesite  $\rightarrow$  quartz transition. Second, crystal growth appears to be a thermally activated process. Indeed, growth rates range from  $4.1 \times 10^{-11} \text{ m s}^{-1}$  at  $600^\circ\text{C}$  to  $6.4 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$  at  $1010^\circ\text{C}$  for the coesite  $\rightarrow$  quartz transformation. Plotted in an Arrhenius diagram of  $\ln(x')$  versus  $1000/T$  (Figure 4.7), growth rates plot along a straight line, showing an exponential dependence of growth rates on temperature.



**Figure 4.6a**

**Figure 4.6** - Transformation-time curves obtained by fitting the experimental data to equation [5].

Optimized values of growth rates ( $x'$ ) are shown together with the chi-square value ( $\chi^2$ ).  
(a) quartz  $\rightarrow$  coesite transition, (b) coesite  $\rightarrow$  quartz transition.



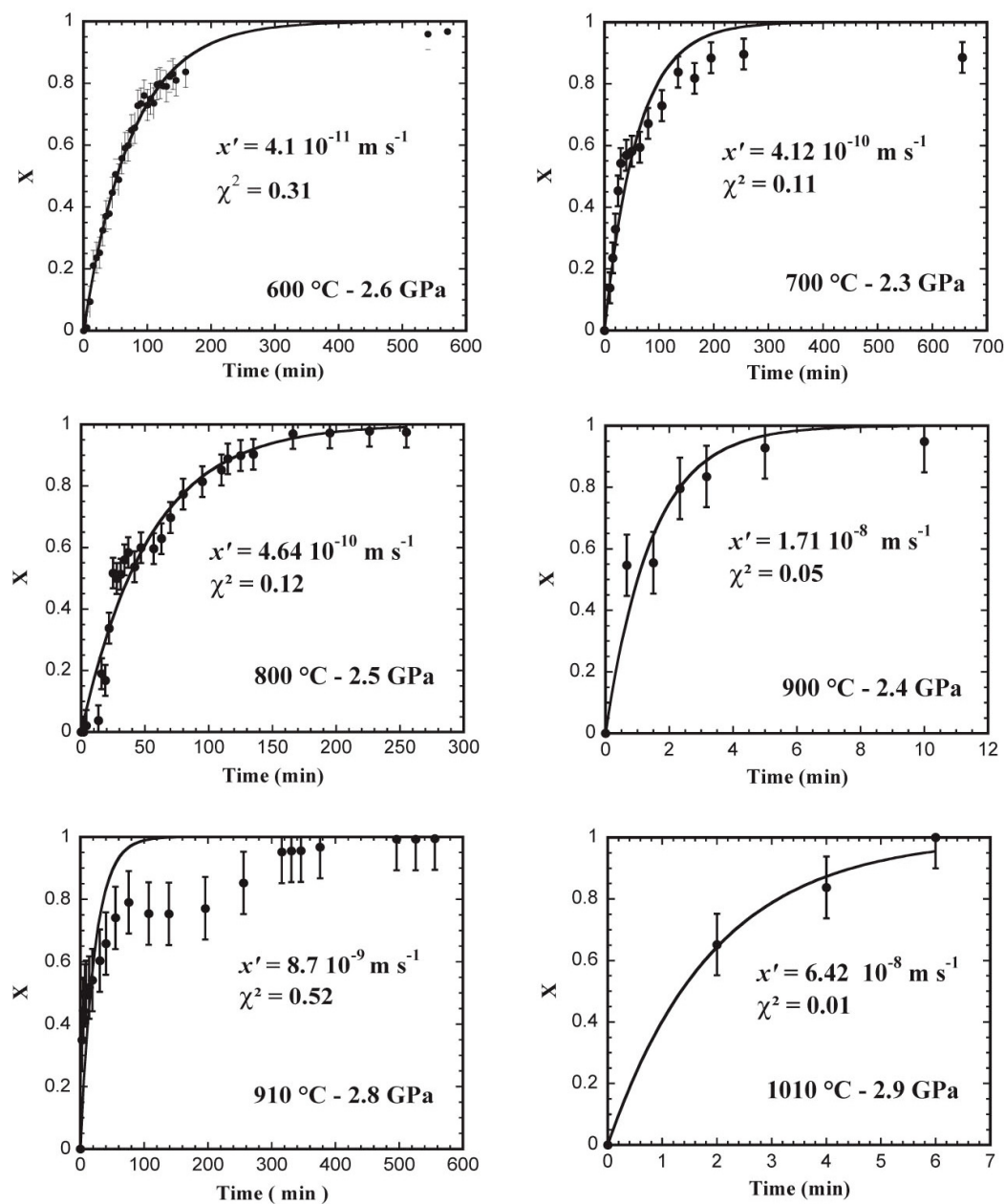


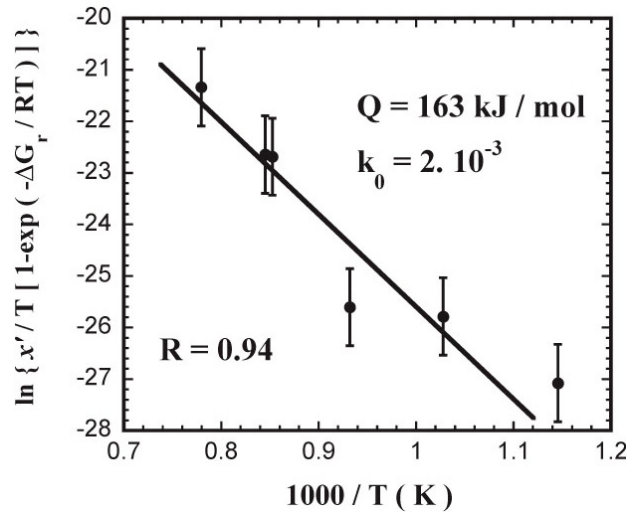
Figure 4.6b

### – Extrapolation of growth rates

The application of the above experimental results to natural cases requires the extrapolation of measured growth rates at any P-T conditions, assuming the transformation mechanism is unchanged. This assumption is valid in the temperature range investigated in the experiments but is questionable at lower temperatures. An expression of the growth rate for the product phase in an interface-controlled polymorphic phase transformation has been proposed by Turnbull (1956):

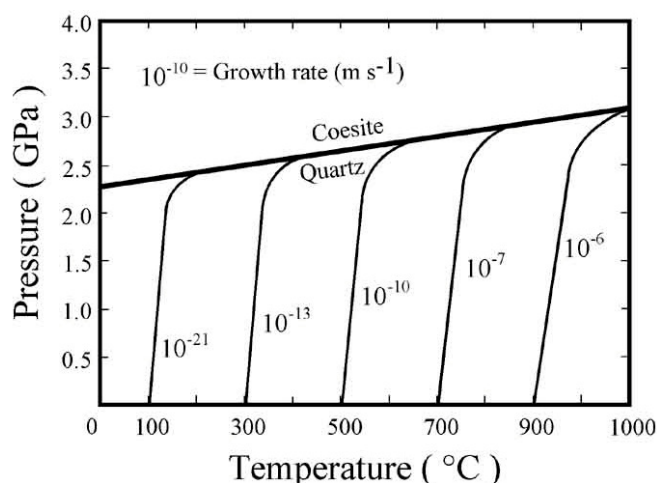
$$x' = k_0 T \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{RT}\right)\right] \quad [6]$$

where  $k_0$  is a constant,  $T$  the temperature,  $R$  the gas constant,  $Q$  the activation energy for growth and  $\Delta G_r$  the free energy change of reaction at given P-T. The  $\Delta G_r$  values are calculated from the thermodynamic data of Robie *et al.* (1978) and Saxena *et al.* (1993). The  $k_0$  and  $Q$  values are estimated from the slope and the intercept of a least-squares linear fit to the growth rate data on a  $\ln\{x'/T[1-\exp(-\Delta G_r/RT)]\}$  versus  $1000/T$  plot. For the coesite  $\rightarrow$  quartz transition (Figure 4.7) a slope of 19.6 is calculated with a correlation coefficient  $R=0.94$ , giving a value for  $Q$  of  $163 \pm 23$  kJ.mol<sup>-1</sup>. The intercept gives a value for  $k_0$  of  $2.(\pm 1) \times 10^{-3}$ .



**Figure 4.7** - Arrhenius diagram showing the exponential dependence of growth rates ( $x'$ ) on temperature.  $k_0$  is the exponential of the origin ordinate,  $R$  the correlation coefficient.

Equation [6] is then used to extrapolate the growth rate of coesite in a wide range of P-T conditions (Figure 4.8). These growth rates are equivalent to speeds of reaction if nucleation can be considered instantaneous, as in our experiments. The shape of iso-growth rate curves clearly shows the exponential dependence on temperature. The pressure dependence is weaker and mainly acts close to the coesite-quartz equilibrium.



**Figure 4.8** - Iso-growth rates curves extrapolated from the Turnbull equation (Turnbull, 1956) using the activation energy ( $Q$ ) of 163 kJ/mol estimated for the coesite  $\rightarrow$  quartz transition. Growth rates are expressed in  $m s^{-1}$ .

#### – Comparison with previous studies

The kinetics of the coesite-quartz transition has already been investigated by Babich *et al.* (1989) using thermal destabilization of coesite, Zinn *et al.* (1995, 1997a, 1997b) using *in situ* X-ray diffraction, and Mosenfelder & Bohlen (1997) using the quench technique. As in our study, these previous works stressed the importance of a very fast nucleation stage and a thermally activated transformation. Babich *et al.* (1989) report rates of transformation from coesite to quartz several orders of magnitude slower than ours, and much more dependent on pressure. For example, a rate of transformation of 1 mm/Ma is calculated for a temperature of 850 °C, at 1.5 GPa. However, these results are obtained by extrapolation of thermally activated transformation of coesite at ambient pressure and hence are subjected to caution. Mosenfelder & Bohlen (1997), analysing their data within Cahn's model, calculate growth rates for the coesite  $\rightarrow$  quartz transition one order of magnitude slower than ours. In order to explain this difference, we first question data analysis. Mosenfelder & Bohlen (1997) adjusted their  $X(t)$  data to equation [3] with  $N$  and  $x'$  used as fitting parameters; whereas we fit our data

to equation [5] so that only the  $x'$  value is determined. We have re-analysed the original data of Mosenfelder & Bohlen (1997) using the procedure described above. Growth rates calculated (Table 4.3) are similar to those obtained by these authors, indicative of a real difference in reaction kinetics. This result emphasises the non-influence of nucleation, since taking it into account or not yields similar results for growth rates. Second, we checked if this difference in growth rate can be linked with the different grain sizes characteristic of each experiment. No notable effect of grain size is revealed in our experiments between runs using the 2 to 10  $\mu\text{m}$  or the 50  $\mu\text{m}$  samples. Grain size reduction results theoretically in an increase in surface energy favourable to the nucleation process (e.g. Lasaga, 1998). However, as the kinetics of the coesite-quartz transition is controlled by grain growth, grain size has little influence. In conclusion we consider that the experimental procedure seems to be the source of the difference. In our experiments the sample was subjected to several prograde and retrograde transitions. This polyphase treatment could lead to the accumulation of defects, which might speed up the transformation (Rubie *et al.*, 1990). The activation energy for growth ( $Q$ ) is estimated by Mosenfelder & Bohlen to be  $269 \pm 26 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; more than 100  $\text{kJ.mol}^{-1}$  higher than our value of  $163 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . The accumulation of defects in the sample would also reduce the activation energy.

Temperature ( °C )	Pressure ( GPa )	Growth rate ( m s <sup>-1</sup> )	
		( a )	( b )
800	2.59	$7.9 \cdot 10^{-12}$	-
800	2.38	$2.7 \cdot 10^{-11}$	$1.8 \cdot 10^{-11}$
850	2.63	$3.1 \cdot 10^{-11}$	$2.1 \cdot 10^{-11}$
900	2.67	$2.4 \cdot 10^{-10}$	$1.6 \cdot 10^{-10}$
1000	2.81	$6.8 \cdot 10^{-10}$	$4.5 \cdot 10^{-10}$

(a) Mosenfelder & Bohlen (1997) data.

(b) Growth rates calculated by fitting Mosenfelder & Bohlen (1997) data to equation [5].

**Table 4.3** - Coesite  $\rightarrow$  quartz growth rates from the data of Mosenfelder & Bohlen (1997).

#### 4.4.4 Application of the kinetic results to natural examples

The coesite-quartz kinetic law is used to numerically model the role of kinetics in the preservation of coesite in UHP metamorphic rocks. The influence of the P-T paths shape and exhumation rate upon retrogression is also investigated.

##### – Numerical model

Both the kinetics of the coesite → quartz transformation and the elastic model for a coesite inclusion in a host mineral are taken into account. As pointed out by Gillet *et al.* (1984) and Van der Molen & Van Roermund (1986) the host mineral acts as a “pressure vessel” that maintains a high internal pressure on the coesite inclusion and, thus, prevents its retrogression. The model assumes that the host mineral remains unfractured until it reaches the surface. Consequently, the internal pressure ( $P_{in}$ ) on the inclusion and the speed of the coesite-quartz transition are calculated for each P-T-t step of the exhumation path.

The internal pressure is computed using the analytical method proposed by Zhang (1998). This approach is based on the following hypotheses : (a) the host phase and the coesite inclusion are of spherical shape, (b) the inclusion is centred in the host mineral, (c) the host-inclusion temperature is homogeneous, (d) inclusion and host have a purely elastic behaviour, (e) when the inclusion-host system formed (*i.e.* at  $P_0, T_0$ ) the internal pressure was uniform. The pressure on the inclusion ( $P_{in}$ ) is given by the relation:

$$P_{in} = \left( \frac{1}{K_{i(T, P_{in})}} + \frac{x}{(1-x)K_{h(T, P)}} + \frac{3}{4(1-x)\mu_{h(T, P)}} \right)^{-1} \quad [7]$$

$$\left( P_0 \left( \frac{1}{K_{i(T, P_{in})}} - \frac{1}{K_{h(T, P)}} \right) + (\alpha_{i(T, P_{in})} - \alpha_{h(T, P)}) \Delta T + \frac{P}{1-x} \left( \frac{1}{K_{h(T, P)}} + \frac{3}{4\mu_{h(T, P)}} \right) \right)$$

with  $x = R_i^3 / R_h^3 \approx R_{i0}^3 / R_{h0}^3$  ( $R_i, R_{i0}$ : inclusion radius at T,P and  $T_0, P_0$  respectively;  $R_h, R_{h0}$ : host radius at T,P and  $T_0, P_0$  respectively),  $K_i$  and  $K_h$  inclusion and host bulk modulus,  $\alpha_i$  and  $\alpha_h$  their thermal expansion and  $\mu_h$  the host shear modulus. Within the P-T range considered, the elastic constants can be written:

$$a_{i(T, P)} = (a_i)_0 + \left( \frac{\partial a_i}{\partial T} \right) T + \left( \frac{\partial a_i}{\partial P} \right) P$$

with  $a_i = \alpha, K, \mu$ , and their first P and T derivatives taken as constant.

Equation [7] is solved by iteration, starting with the inclusion elastic parameters at external pressure. Elastic parameters and internal pressure are refined in this way until convergence is achieved.

In a second stage, the model calculates the free energy change ( $\Delta G_r$ ) of the coesite  $\rightarrow$  quartz reaction at  $P_{in}$ ,  $T$ , using the available thermodynamic data for quartz and coesite (Robie *et al.*, 1978, Saxena *et al.*, 1993). Depending on the sign of  $\Delta G_r$ , the transition proceeds or not. If  $\Delta G_r$  is negative a growth rate ( $x'$ ) is calculated using equation [6] with the  $Q$  and  $k_0$  values determined above. The use of [6] relies on two hypotheses: (a) the nucleation is instantaneous on geological time scale, (b) quartz growth is confined to grain boundaries. Both hypotheses are justified by the retrogression textures of coesite inclusions (Figure 4.9). Indeed, coesite inclusions are always surrounded by an inversion rim of polycrystalline quartz. This “palisade” texture indicates the nucleation and growth of quartz at the coesite-host mineral interface and suggests a high nucleation rate.

The radial thickness of palisade-quartz is then computed by multiplying the growth rate by the iteration time step. In order to account for the overpressure created by the volume increase at the coesite  $\rightarrow$  quartz transition ( $\Delta V/V=7.4\%$  at  $50^\circ\text{C}$ , 2 GPa;  $13\%$  at  $800^\circ\text{C}$ , 3 GPa), an additional term is inserted in [7]:

$$P_{iq} \approx x_r \left( \frac{\Delta V_{mol}(T, P_{in})}{V_{mol}^{coe}(T, P_{in})} \right)$$

where  $x_r$  is the fraction of coesite retrogressed into quartz, and  $\Delta V_{mol}$  the molar volume variation between the two phases. Equation [7] becomes:

$$\begin{aligned} P_{in} = & \left( \frac{1}{K_i(T, P_{in})} + \frac{x}{(1-x)K_h(T, P)} + \frac{3}{4(1-x)\mu_h(T, P)} \right)^{-1} \\ & \left( \left( P_0 \left( \frac{1}{K_i(T, P_{in})} - \frac{1}{K_h(T, P)} \right) + (\alpha_{i(T, P_{in})} - \alpha_{h(T, P)})\Delta T \right. \right. \\ & \left. \left. + x_r \left( \frac{\Delta V_{mol}(T, P_{in})}{V_{mol}^{coe}(T, P_{in})} \right) + \frac{P}{1-x} \left( \frac{1}{K_h(T, P)} + \frac{3}{4\mu_h(T, P)} \right) \right) \right) \end{aligned} \quad [8]$$

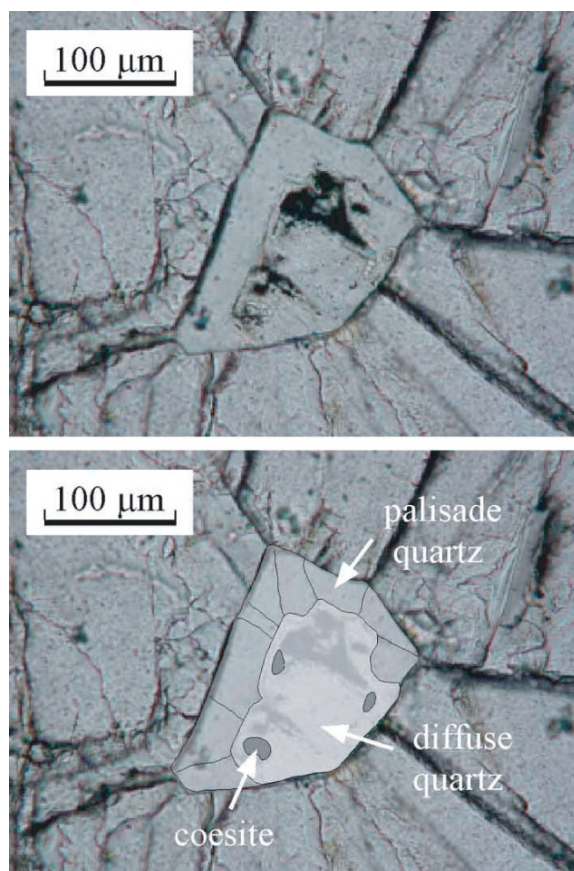
The evolution in size of a coesite inclusion can be followed throughout the entire exhumation path.

### – Modelling the rate of retrogression of a coesite inclusion to quartz

The numerical model has been applied to a coesite inclusion in pyrope garnet host from the Monts du Lyonnais eclogitic unit, French Massif Central (Ledru *et al.*, 1989; Mercier *et al.*, 1991). This UHP unit belongs to the western part of the Variscan chain (Matte, 1991). Coesite occurs as inclusions in garnet within eclogites lenses (Lardeaux *et al.*, 2001) and exhibits a typical retrogressive texture. The single crystal of coesite is surrounded by an inversion rim of polycrystalline quartz showing a radiating texture (*i.e.* palisade texture) and diffuse quartz develops inside the coesite grain (Figure 4.9). In thin sections, the degree of retrogression can be estimated at 60% when considering only the palisade-textured quartz (*i.e.* quartz formed before the fracturing stage of garnet) and 98% when considering both palisade- and diffuse-quartz. The P-T-t path determined for this unit (Lardeaux *et al.*, 2001) is shown in Figure 4.10. It is characterized by an initial nearly isothermal decompression at high temperature. The decompression is very fast: pressure drops from 2.8 GPa down to 0.8 GPa in less than 20 Ma, involving a high exhumation rate  $> 1.5 \text{ mm yr}^{-1}$ . The last part of this path is characterized by a decrease in both temperature and pressure conditions and thereby lower exhumation rates ( $< 0.3 \text{ mm yr}^{-1}$ ). Assuming the inclusion-host system has followed this exhumation path, the internal pressure on the inclusion and the degree of transformation from coesite to quartz are computed. The elastic parameters used in the model for pyrope and coesite, and the initial size of inclusion and host pyrope are listed in Table 4.4.

Coefficient	Units	Host mineral : Pyrope	Coesite
$K_0$	Pa	$1.5 \times 10^{11}$	$0.96 \times 10^{11}$
$\partial K / \partial P$		5.3	8.4
$\partial K / \partial T$ $\times 10^7$	Pa K <sup>-1</sup>	$-2.0 \times 10^7$	-2.0
$\alpha_0$ 6	K <sup>-1</sup>	$21.4 \times 10^{-6}$	$7.3 \times 10^{-6}$
$\partial \alpha / \partial P$ $\times 10^7 \beta'^2 *$	Pa <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$-2.0 \times 10^7 \beta'^2 *$	-2.0
$\partial \alpha / \partial T$ 9	K <sup>-2</sup>	$1.1 \times 10^{-8}$	$8.5 \times 10^{-8}$
$\mu_0$	Pa	$9.0 \times 10^{10}$	
$\partial \mu / \partial P$		1.5	
$\partial \mu / \partial T$	Pa K <sup>-1</sup>	$-1.0 \times 10^7$	
Inclusion radius $R_{i0} = 75 \times 10^{-6} \text{ m}$			
Garnet radius $R = 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}$			
* $\beta$ and $\beta'$ are the inverse of incompressibility $K(T,P)$ .			

**Table 4.4** - Elastic parameters (from Gillet *et al.*, 1984) and initial size of coesite and pyrope used in the model.



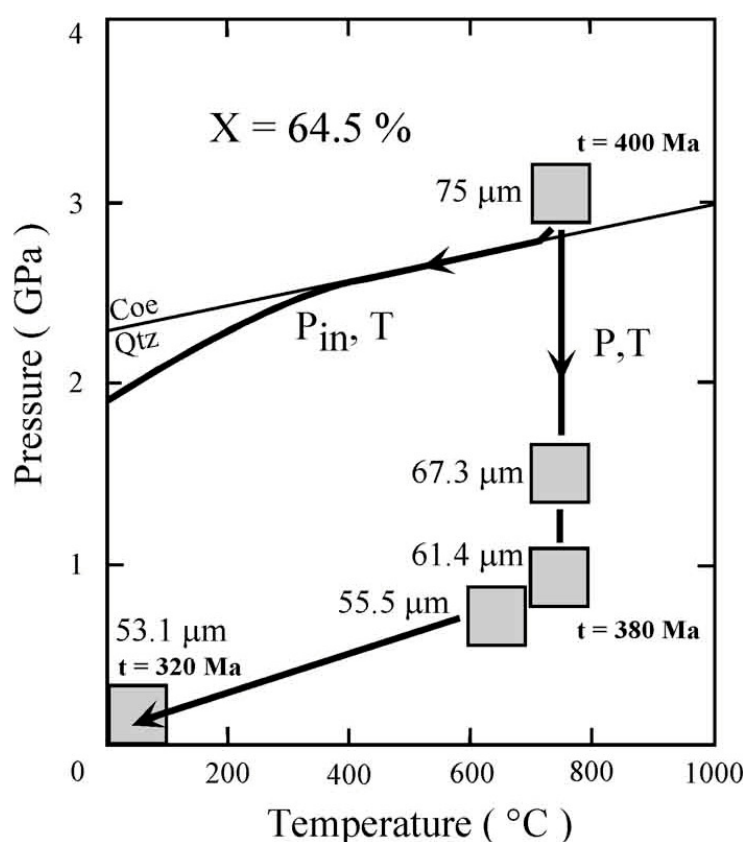
**Figure 4.9** - Thin section microphotograph of a coesite inclusion in a pyrope garnet host (Monts du Lyonnais UHP unit). The single crystal of coesite is surrounded by an inversion rim of polycrystalline quartz showing a radiating texture (i.e. palisade texture). Diffuse-quartz develops inside the coesite grain. Note the radial cracks in the garnet around the inclusion. The degree of retrogression ( $X$ ) can be calculated from the relative surfaces of coesite ( $S_{\text{coesite}}$ ) and quartz ( $S_{\text{quartz}}$ ), making the assumption of a spherical inclusion, using the formula:  $X = 1 - (S_{\text{coesite}}/S_{\text{quartz}})^{3/2}$ . The degree of retrogression is estimated to 60% when considering only the palisade-quartz, and 98% when considering both palisade- and diffuse-quartz.

The calculated degree of retrogression of 64.5% (Figure 4.10) agrees well with the palisade-texture percentage of 60% measured in the sample. Since the  $P$ - $T$  path modelled for the inclusion ( $P_{in}$ ,  $T$ ) shows a two-stage evolution, we attempted to discriminate the contribution of the elastic model and the kinetic law on the rate of retrogression. At temperatures higher than 400 °C, the kinetics are fast enough such that the pressure is kept on the coesite-quartz equilibrium, whereas at temperatures below 400 °C, the  $P_{in}$ ,  $T$  curve moves away from the coesite-quartz equilibrium, to lower pressures. This indicates that the transformation is not efficient to maintain pressures high enough on the inclusion. Consequently, above 400 °C the retrogression is mainly controlled by the elastic model, whereas the kinetics of the coesite-quartz transition is the controlling factor at lower temperature. Using the kinetic parameters of Mosenfelder & Bohlen (1997) in our model would only shift this temperature limit of 400°C to 50-100 °C higher. For  $P$ - $T$  paths showing decompression at high temperature (as the Monts du Lyonnais UHP unit) the assumption of instantaneous transformation (Gillet *et al.*, 1984; Van der Molen & Van Roermund, 1986) is



valid. On the other hand, for P-T paths characterized by decompression at low temperature (near or below 400 °C) this assumption could lead to an overestimation of the degree of retrogression.

Consequently, the recognition of coesite in metamorphic rocks cannot be systematically considered as evidence for a “cold” retromorphic path (*i.e.* with significant cooling during decompression); as demonstrated by the occurrence of relict coesite in the Monts du Lyonnais. This is consistent with the discovery of coesite in granulite retrogressed from eclogite in Weihai, eastern China (Wang *et al.*, 1993).



**Figure 4.10** - Numerical modelling of the evolution of the size of a coesite inclusion in a pyrope garnet host from the Monts du Lyonnais UHP unit.

*P, T*: exhumation path followed by the whole UHP unit and the host pyrope (Lardeaux *et al.*, 2001), squares and *t* refer respectively to thermobarometric estimations and radiometric dating (in My) of the retrograde stages; *P<sub>in</sub> T*: modelled exhumation path for the coesite inclusion. The coesite-quartz equilibrium is from Mirwald & Massonne (1980). The evolution of the size of a coesite single crystal (75 μm in radius) along the exhumation path is shown in micrometers. The final percentage of transformation (*X*) is in good agreement with the palisade-quartz percentage measured in the sample.

### – Factors acting upon the preservation of coesite

This model brings the opportunity to investigate the influence of several factors which could contribute to the survival of coesite during exhumation. In this section, the effects of the type of host mineral, the P-T conditions at which the inclusion-host system formed, and the rupture of the host mineral are discussed qualitatively.

In nature, coesite inclusions occur in various host minerals: garnet, pyroxene, kyanite, titanite, zircon, rutile, and diamond (*e.g.* Liou *et al.*, 1998); which differ in their structures and elastic properties. In particular, the bulk modulus ( $K_0$ ) ranges from 129 GPa for omphacite, 150 GPa for pyrope, 227 GPa for zircon, to 444 GPa for diamond (*e.g.* Knittle, 1995). Increasing the bulk modulus of the host phase increases the “pressure vessel” effect, and following our model, the coesite inclusion will consequently reach the coesite-quartz equilibrium at lower temperatures. The amount of quartz retrogressed will thus be reduced. This is in agreement with the measurements by Parkinson & Katayama (1999) of present-day ultrahigh-pressure conditions (19-23 kbars) in coesite inclusions in zircon. The P-T conditions at which the inclusion-host system was formed influence also the preservation of coesite. Since, for a given temperature, the estimated pressure of trapping of the inclusion is a minimum value, higher pressures can not be excluded. A higher pressure of formation for the inclusion-host system would delay the transformation of coesite to quartz to lower temperatures. Consequently, the higher the pressure of trapping of the inclusion, the more coesite will be preserved. Nevertheless, the survival of coesite is also strongly dependent on the rupture of the host mineral. Our model does not take into account this effect, which would cause a strong decompression of the coesite inclusion, leading to the nucleation and growth of diffuse quartz. Due to the exponential decrease in retrogression kinetics with temperature, the lower the temperature of fracture, the more coesite will be preserved. The conditions at which fracture takes place are difficult to evaluate since they depend on numerous factors, including the P-T conditions and the exact chemical composition of the host mineral. Van der Molen & Van Roermund (1986) estimated that the internal pressure has to exceed three times the external pressure before fracture can occur. Nishiyama (1998) used this failure criterion to calculate the temperature at which rupture would happen for various exhumation P-T paths. Modelling of the internal pressure (Figure 4.10) suggests that slow kinetics would reduce the pressure differential between the inclusion and the host; and thus delay fracture to lower temperatures, where the transformation is sluggish.

Hence, the survival of coesite results from a process combining the “pressure vessel” effect of the host mineral, the kinetics of the reaction and the conditions of subsequent fracturing. Our model provides information about the coupling between the two first parameters. The conditions under which the host mineral fractures need further investigation for a better understanding of the coesite preservation.

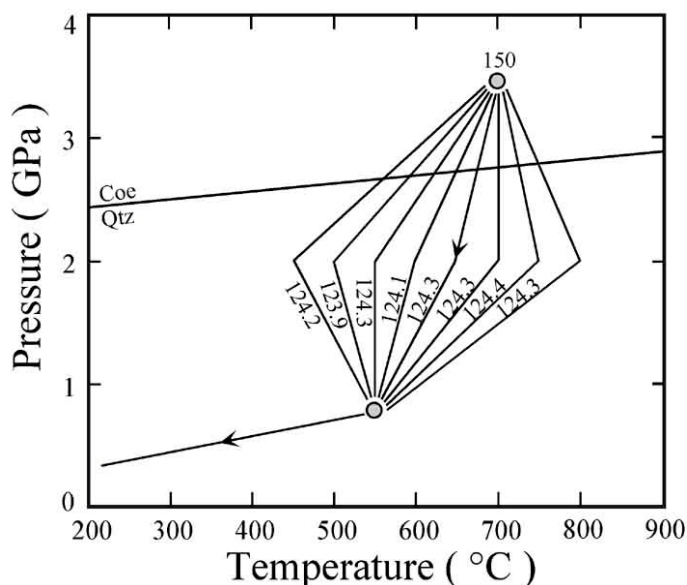
#### – Influence of P–T path shape and exhumation rate upon retrograde reaction

In a further development of the above model, we investigated the influence of P–T path shape and exhumation rate upon transformation of coesite to quartz. P–T–t paths are usually obtained by linear interpolation between thermo-barometric and geochronological data points. This interpolation is arbitrary and cooler or hotter, slower or faster paths passing through the data points are also possible. The degree of retrogression of natural coesite samples might help to improve this interpolation.

In order to test this hypothesis, we have computed the size of a 150  $\mu\text{m}$  coesite inclusion in pyrope along several exhumation paths (Figure 4.11) passing through lower or higher temperatures than the path resulting from linear interpolation. The calculated retrogression rates do not show significant variations. In all cases the inclusion radius at 0.8 GPa, 550 °C is closed to 124  $\mu\text{m}$ . This can be explained by the fact that, at such temperatures, retrogression is mainly controlled by the elastic role played by the host mineral (see previous section). Consequently, since elastic deformation is a reversible process, the amount of quartz produced is independent of the P–T path followed and depends only on the initial and final P–T conditions. For the same reason, varying exhumation rates along these paths would have no influence on the degree of retrogression.

The coesite-quartz transition appears to be too fast to use the percentage of retrogression of coesite inclusions to constrain P–T–t paths more precisely. However, the model developed in this study could be used with success for polymorphic phase transitions characterized by slower kinetics, *i.e.* with a higher temperature below which kinetics are the controlling factor. Reaction kinetics might thus be a useful tool for studying exhumation, as it provides a continuous record from the HP–LP phase equilibrium to the surface. Since the conversion from the HP to the LP polymorph depends on both P–T path shapes and exhumation rates, reaction rate data must be used in parallel with thermobarometric and geochronological data. Consequently, one of these two sets of variables must be known (or

fixed) in order to provide information on the other. Moreover, the solution obtained would not be unique since a range of exhumation rates or P-T paths can account for a given degree of retrogression. Hence, reaction kinetics will define a “trend” or family of P-T-t paths which will be of great interest when compared with the exhumation models.



**Figure 9** - Modelled coesite inclusion sizes along several different exhumation paths passing through two P-T points (circles).

The radius of the coesite grains at the HP and LP points are indicated in micrometers. The decompression rate is constant at  $0.3 \text{ GPa} \cdot \text{My}^{-1}$ . The quartz-coesite equilibrium is from Mirwald & Massonne (1980). The inclusion radius at  $0.8 \text{ GPa}$ ,  $550^\circ\text{C}$  is close to  $124 \mu\text{m}$  whatever the path followed showing the lack of influence of P-T path shape on retrogression at temperatures higher than  $400^\circ\text{C}$ .

The analysis of transformation-time data based on simple models of nucleation and growth at grain boundaries proves that the kinetics of the coesite-quartz transition is controlled by thermally activated growth processes. The coesite  $\rightarrow$  quartz kinetic law, deduced from these laboratory experiments, can be used to study the preservation of coesite in UHP rocks, since the texture of coesite inclusions in host minerals such as garnet suggests high nucleation rates at geological time scales. Coupling this kinetic law with an “inclusion in a host” elastic model enables us to calculate the degree of retrogression of a coesite inclusion during its ascent to the Earth’s surface. Application to the Monts du Lyonnais UHP units shows that retrogression is mainly controlled by the elastic behavior of the host mineral above  $400^\circ\text{C}$ ; whereas reaction kinetics is the controlling factor below this temperature.

Ultimately, such a model can be used to constrain exhumation P-T-t paths from the percentage of retrogression of inclusions. Even if the coesite-quartz transition appears too fast for this purpose, although this approach might be successful for more sluggish transitions. Reaction kinetics would thus be an additional approach for studying exhumation mechanisms of UHP metamorphic rocks.

### Acknowledgements

This study benefited from the support of J.P. Itié and Y. Le Godec (Lab. Physique Milieux Condensés, Paris VI) during X-ray diffraction experiments at LURE. J. Matas helped in thermodynamic calculations. Careful and constructive reviews by C. Chopin, H.P. Liermann and P.J. O'Brien are also greatly acknowledged.

### 4.5 Conclusion

L'acquisition de données d'avancement de réaction par diffraction de rayons X *in situ* et leur analyse par un modèle de nucléation-croissance aux frontières de grains ont permis de déterminer la cinétique de la transition coésite → quartz. Les vitesses de transformation sont contrôlées par des processus de croissance activés thermiquement, et peuvent s'exprimer sous la forme de l'équation de Turnbull avec une énergie d'activation de  $163 \pm 23$  kJ/mol. Les conditions de préservation de la coésite au sein des roches métamorphiques UHP sont discutées en intégrant ces données cinétiques à un modèle élastique hôte-inclusion. L'application de ce modèle à l'unité UHP des Monts du Lyonnais montre qu'au-delà de 400°C la rétromorphose de la coésite en quartz est principalement contrôlée par le rôle de chambre de compression du minéral hôte, alors qu'à plus basse température la cinétique est le facteur limitant. La présence de coésite dans les roches métamorphiques n'implique donc pas nécessairement des chemins de rétromorphose "froids", ou des vitesses d'exhumation rapides.

La solubilité des hydroxyles dans la coésite en fonction de la pression a été étudiée par Mosenfelder (2000). Ces expériences montrent que la concentration en hydrogène de la coésite augmente avec la pression de  $285.H/10^6Si$  à 5 GPa, à  $1415.H/10^6Si$  à 10 GPa. Ces teneurs sont du même ordre de grandeur que celles de grenats de type pyrope. Toutefois, les inclusions de coésite naturelles ont des concentrations en hydroxyles très faibles, souvent en dessous du seuil de détection de  $100.10^6H/Si$ . La préservation de coésite pourrait donc être fortement influencée par la présence de fluides lors de l'exhumation. Une étude cinétique récente (Lathe *et al.*, 2005) a en effet montré que dans les mêmes conditions expérimentales,

les vitesses de transformation d'une coésite "hydratée" sont dix fois plus rapides que celles d'une coésite "sèche". Des expériences cinétiques utilisant des échantillons de coésite de concentrations en hydroxyle connues permettraient de quantifier de façon plus précise l'influence de la teneur en OH sur la cinétique coésite → quartz.

## Bibliographie

- Ahnert, F. (1970) Functional relationships between denudation, relief, and uplift in large mid-latitude drainage basins, *Am. J. Sci.*, **268**, 243-263.
- Andersen, T.B. & Jamveit, B. (1990) Uplift of deep crust during orogenic extensional collapse: a model based on field studies in the Sogn-sunnfjord region of Western Norway, *Tectonics*, **9**, 1097-1111.
- Avrami, M. (1939) Kinetics of Phase Change, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103-1112.
- Babich, Y.V., Doroshev, A.M. & Malinovskiy, I.Y. (1989) Thermally activated transformation of coesite, *Geologiya i Geofizika*, **1989(2)**, 140-144.
- Besson, J.M., Nelmes, R.J. & Hamel, G. (1992) Neutron powder diffraction above 10 GPa, *Physica B, Cond. matter*, **180 & 181B**, 907-923.
- Bose, K. & Ganguly, J. (1995) Quartz-coesite transition revisited: Reversed experimental determination at 500-1200 °C and retrieved thermochemical properties, *Am. Mineral.*, **80**, 231-238.
- Cahn, J.W. (1956) The kinetics of grain boundary nucleated reactions, *Acta Metall.*, **4**, 449-459.
- Carlson, W.D., Rosenfeld, J.L. (1981) Optical determination of topotactic aragonite-calcite growth kinetics : Metamorphic implications, *J. Geol.*, **89**, 615-638.
- Carswell, D.A. (Ed.) (2000) *Ultra-High Pressure Metamorphic Rocks*, *Lithos* Special Issue, **52**.
- Chemenda, A.I., Mattauer, M., Malavieille, J., Bokum, A.N. (1995) A mechanism for syn-collisional rock exhumation and associated normal faulting: Results from physical modelling, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **132**, 225- 232.
- Chesnokov, B.V., Popov, V.A. (1965) Increasing of volume of quartz grains in eclogites of the South Urals, *Dol. Akad. Nauk. USSR*, **162**, 176-178.
- Chopin, C. (1984) Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of Western Alps : A first record and some consequences, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **86**, 107-118.
- Chopin, C., Henry, C., Michard, A. (1991) Geology and petrology of the coesite-bearing terrain, Dora-Maira massif, Western Alps, *Eur. J. Mineral.*, **3**, 263-291.
- Cloos, M. (1982) Flow melanges: numerical modeling and geologic constraints on their origin in the Franciscan subduction complex, California, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **93**, 330-345.
- Coleman, R.G. & Wang, X. (Eds) (1995) *Ultrahigh Pressure Metamorphism*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 485.
- Cowan, D.S. & Silling, R.M. (1978). A dynamic model of accretion at trenches and its implications for the tectonic evolution of subduction complexes, *J. Geophys. Res.*, **83**, 5389-5396.
- Dobrzhinestskaya, L.E., Eide, E.A., Larsen, R.B., Sturt, B.A., Tronnes, R.G., Smith, D.C., Taylor, W.R. & Posukhova, T.V. (1995) Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss region, Norway, *Geology*, **23**, 597-600.
- Duchêne, S., Lardeaux, J.M. & Albarède, F. (1997) Exhumation of eclogites: insights from depth-time path analysis. *Tectonophysics*, **280**, 125-140.

- England, P., Thompson, A. (1984) Pressure-Temperature-time paths of regional metamorphism I. Heat transfer during the evolution of regions of thickened continental crust, *J. Petrol.*, **25**, 894-928.
- England, P. & Molnar, P. (1990) Surface uplift, uplift of rocks, and exhumation of rocks, *Geology*, **18**, 1173-1177.
- Ernst, W.G. (1988) Tectonic history of subduction zones inferred from retrograde blueschist P-T paths, *Geology*, **16**, 1081-1084.
- Gillet, P., Ingrin, J. & Chopin, C. (1984) Coesite in subducted continental crust: P-T history deduced from an elastic model, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **70**, 426-436.
- Guillot, S., Hattori, K. & de Sigoyer, J. (2000) Mantle wedge serpentinization and exhumation of eclogites: Insights from eastern Ladakh, northwest Himalaya, *Geology*, **28**, 199-202.
- Hammi, Y. (1995) Calcul par éléments finis de l'équilibre thermique d'un four à résistance de graphite, *DEA report*, Paris VII University.
- Heaney, P.J., Prewitt, C.T., Gibbs, G.V. (1994) Silica: Physical behavior, geochemistry and materials applications, *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Washington D.C., 606pp.
- Hill, E., Baldwin, S. (1993) Exhumation of high pressure metamorphic rocks during crustal extension in the d'Entrecasteaux region, Papua New Guinea, *J. Met. Geol.*, **11**, 261-277.
- Isaaks, B., Sykes, L. (1968) Seismology and the new global tectonics, *J. Geophys. Res.*, **73**, 5855-5899.
- Knittle, E. (1995) Static Compression Measurements of Equations of State, *Mineral Physics and Crystallography – Handbook of Physical Constants*, Washington D.C.: AGU, 98-142.
- Lardeaux, J.M., Ledru, P., Daniel, I. & Duchêne, S. (2001) The Variscan French Massif Central – A new addition to the Ultra-High Pressure metamorphic "club": Exhumation processes and geodynamic consequences, *Tectonophys.*, **332**, 143-167.
- Lasaga, A.C. (1998) *Kinetic Theory in the Earth Sciences*, New-Jersey: Princeton University Press, pp. 811.
- Lathe, C., Koch-Müller, M., Wirth, R., van Westrenen, W., Mueller, H.J., Schilling, F., Lauterjung, J. (2005) The influence of OH in coesite on the kinetics of the coesite-quartz phase transition, *Am. Mineral.*, **90**, 36-43.
- Ledru, P., Lardeaux, J.M., Santallier, D., Autran, A., Quenardel, J.M., Flo'ch, J.P., Lerouge, G., Maillet, N., Marchand, J. & Ploquin, A. (1989) Où sont les nappes dans le Massif Central français? *Bull. Soc. Géol. France*, **8**, 605-618.
- Le Godec, Y. (1999) Etude du nitrure de bore sous hautes pression et température, *Ph.D thesis*, Paris VII University.
- Liou, J.G., Zhang, R.Y., Ernst, W.G., Rumble, D. & Maruyama, S. (1998) High-pressure minerals from deeply subducted metamorphic rocks, in : Hemley, R.J. (Ed.) *Ultrahigh Pressure Mineralogy*, Min. Soc. Am. Rev. Mineral., **37**, 33-96.



- Liu, M. & Yund, R.A. (1993) Transformation kinetics of polycrystalline aragonite to calcite : new experimental data, modeling and implications, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **114**, 465-478.
- Matte, P. (1991) Accretionary history of the Variscan belt in western Europe, *Tectonophys.*, **196**, 309-337.
- Mercier, L., Lardeaux, J.M. & Davy, P. (1991) On the tectonic significance of retrograde P-T-t paths in eclogites of the French Massif Central, *Tectonics*, **10**, 131-140.
- Mirwald, P.M. & Massonne, H.J. (1980) The low-high quartz-coesite transition to 40 kbar between 600 °C and 1600 °C and some reconnaissance on the effect of NaAlO<sub>2</sub> component on the low quartz-coesite transition, *J. Geophys. Res.*, **85**, 6983-6990.
- Mosenfelder, J.L. & Bohlen, S.R. (1997) Kinetics of the coesite to quartz transformation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **153**, 133-147.
- Mosenfelder, J.L. (2000) Pressure dependence of hydroxyl solubility in coesite, *Phys. Chem. Minerals*, **27**, 610-617.
- Nishiyama, T. (1998) Kinetic modeling of the coesite-quartz transition in an elastic field and its implication for the exhumation of ultrahigh-pressure metamorphic rocks, *Island Arc*, **7**, 70-81.
- Parkinson, C.D. & Katayama, I. (1999) Present-day ultrahigh-pressure conditions of coesite inclusions in zircon and garnet : Evidence from laser Raman microspectroscopy, *Geology*, **27**, 979-982.
- Platt, J.P. (1986) Dynamics of orogenic wedges and the uplift of high-pressure metamorphic rocks, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **97**, 1037-1053.
- Platt, J.P. (1993) Exhumation of high pressure rocks: a review of concepts and processes, *Terra Nova*, **5**, 119-133.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S. & Fisher J.R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1452**, 456 pp.
- Rubie, D.C., Tsuchida, Y., Yagi, T., Utsumi, W., Kikegawa, T., Shimomura, O. & Brearley, A.J. (1990) An in situ X Ray Diffraction Study of the Kinetics of the N<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Olivine-Spinel Transformation, *J Geophys. Res.*, **95**, 15829-15844.
- Saxena S.K., Chatterjee, N., Fei, Y. & Shen, G. (1993) *Thermodynamic Data on Oxides and Silicates*, New-York: Springer-Verlag.
- Skelton, E.F., Quadri, S.B., Webb, A.W., Lee, C.W. & Kirkland, J.P. (1983) Improved system for energy dispersive X-ray diffraction with synchrotron radiation, *Rev. Sci. Inst.*, **54**, 403-409.
- Smith, D.C. (1984) Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics, *Nature*, **310**, 641-644.
- Sobolev, N.V., Shatsky, V.S. (1990) Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks : a new environment for diamond formation, *Nature*, **343**, 742-746.
- Turnbull, D. (1956) Phase Changes, *Solid State Phys.*, **3**, 225-306.
- Van der Molen, I. & Van Roermund, H.L.M. (1986) The pressure path of solid inclusions in minerals: the retention of coesite inclusions during uplift, *Lithos*, **19**, 317-324.

- Vinet, P., Ferrante, J., Smith, J.R. & Rose, J.H. (1987) Compressibility of Solids, *J. Geophys. Res.*, **92**, 9319-9325.
- Wang, Q., Ishiwatari, A., Zhongyan, Z., Hirajima, T., Hiramitsu, N., Enami, M., Zhai, M., Li, J. & Cong, B. (1993) Coesite-bearing granulite retrograded from eclogite in Weihai, eastern China, *Eur. J. Min.*, **5**, 141-152.
- Will, G. & Lauterjung, J. (1987) The kinetics of the pressure induced olivine-spinel phase transition of  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ , in: Manghnani, M.H. & Syono, Y. (Eds.) *High-Pressure Research in Mineral Physics*, Geophys. Monograph Series, **39**, Washington D.C.: AGU, 177-186.
- Zhang, Y. (1998) Mechanical and phase equilibria in inclusion-host systems, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **157**, 209-222.
- Zhao, W., Nelson, K.D., and team T.I. (1993) Deep seismic reflection evidence for continental underthrusting beneath southern Tibet, *Nature*, **366**, 557-559.
- Zinn, P., Lauterjung, J. & Hinze, E. (1995) Kinetic studies of the crystallisation of coesite using synchrotron radiation, *Nucl. Inst. Met. in Phys. Res. B*, **97**, 89-91.
- Zinn, P., Hinze, E., Lauterjung, J. & Wirth, R. (1997a) Kinetic and Microstructural Studies of the Quartz-Coesite Phase Transition, *Phys. Chem. Earth*, **22**, 105-111.
- Zinn, P., Lauterjung, J., Wirth, R. & Hinze, E. (1997b) Kinetic and microstructural studies of the crystallisation of coesite from quartz at high pressure, *Zeit. Kristall.*, **212**, 691-698.



## Chapitre 5

# Cinétique de déshydratation de l'antigorite et séismicité intermédiaire

### Sommaire

---

- 5.1 Les zones à double plans de séismicité
  - 5.2 Origine de la séismicité intermédiaire
  - 5.3 Séismicité et déshydratation des serpentines
  - 5.4 Kinetics of antigorite dehydration: a real-time X-ray diffraction study
    - 5.4.1 Introduction
    - 5.4.2 Experimental methods
    - 5.4.3 Results
    - 5.4.4 Antigorite dehydration rates and subduction zone seismicity
  - 5.5 Conclusion
-



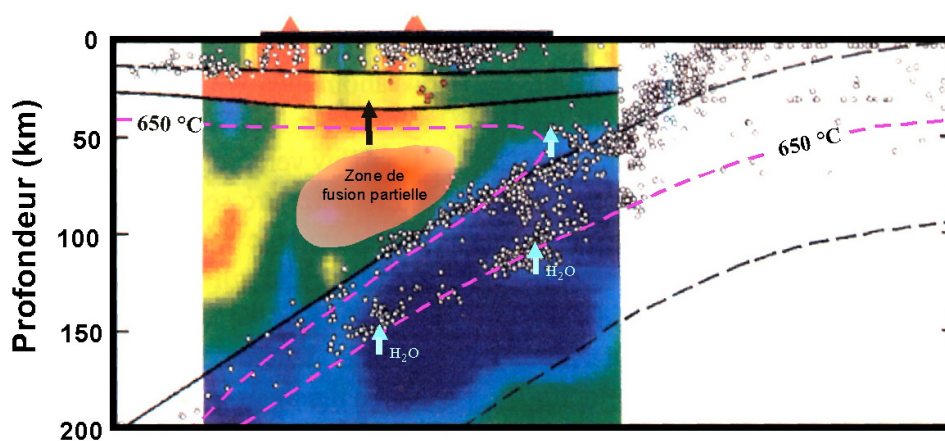
## 5.1 Les zones à double plans de sismicité

Les séismes intermédiaires, entre 70 et 200 km de profondeur (Gutenberg & Richter, 1954), sont observés dans toutes les zones de subduction. Ils sont fréquents et peuvent être très dévastateurs (*e.g.* le séisme d'El Salvador en 2001,  $M=7.8$ , a occasionné plus de 1200 victimes). Dans certains cas, cette sismicité intermédiaire s'organise selon deux plans, parallèles à la plaque et distants d'environ 20-40 km (Figure 5.1). Citons par exemple les zones de subduction de l'Alaska (Abers, 1996); des Aléoutiennes (Engdhal & Scholz, 1977), du nord Chili (Comte *et al.*, 1999), du Kamchatka (Gorbatov *et al.*, 1994), des Kouriles (Kao & Liu, 1995), des Tonga (Kawakatsu, 1986) et du nord-est Japon (Hasegawa *et al.*, 1978). Les séismes du plan supérieur se produisent au sein de la croûte océanique. Les hypocentres se positionnent de 2 à 8 km sous l'interface de la plaque plongeante, repérée par la conversion des ondes sismiques qu'elle occasionne (Hasegawa *et al.*, 1994). L'épaisseur de la croûte océanique étant limitée à une dizaine de kilomètres, les séismes inférieurs se produisent donc au niveau du manteau lithosphérique. Le nombre d'événements sismiques est maximal entre 50 et 100 km, puis décroît de façon exponentielle avec la profondeur. A grande profondeur >160 km, les deux plans de sismicité deviennent plus diffus et finissent par se confondre (Figure 5.1, Zhao, 2001). Les mécanismes au foyer montrent dans la plus part des cas une compression de direction parallèle à la plaque pour les séismes du plan supérieur, alors qu'ils sont principalement en extension pour les séismes inférieurs (Fujita & Kanamori, 1981). Les caractéristiques des sources sismiques (Tibi *et al.*, 2002) indiquent que les plans de fractures ont des orientations proches du pendage de la plaque, et peuvent atteindre des dimensions de 50 km pour des séismes de magnitude  $M=7$ .

## 5.2 Origine de la sismicité intermédiaire

La sismicité intermédiaire a donné lieu à de nombreuses interprétations. Pour Isacks & Molnar (1971), Sleep (1979) elle traduit l'extension de la plaque subductante sous son propre poids. Toutefois, cette hypothèse n'est pas compatible avec la présence de mécanismes au foyer en compression dans la partie supérieure de la plaque. Elle n'offre pas non plus de

réponse à la localisation de la sismicité selon deux plans parallèles. Afin de rendre compte de la dualité compression-extension des mécanismes au foyer, Engdahl & Scholtz (1977) ont proposé un modèle de "dépliage" du panneau lithosphérique. Un tel dépliage conduit en effet à des zones de compression dans la partie supérieure de la plaque, et des zones d'extension à sa base. Cependant, alors que la sismicité devrait se concentrer au niveau des zones de courbures de plaque, elle persiste à des profondeurs où la plaque ne subit plus de dépliage, comme en atteste sa forme rectiligne (Figure 5.1). De plus, il est difficile d'expliquer que les doubles plans de sismicité ne s'observent qu'au niveau de certaines zones de subduction, alors que le dépliage de la plaque apparaît comme un processus courant (Kawakatsu, 1986).



**Figure 5.1** - Répartition de la sismicité dans la plaque Pacifique sous le NE Japon (d'après Zhao, 2001).

Les hypocentres sont superposés à une coupe tomographique des ondes P (en bleu: vitesses rapides, en rouge: vitesses lentes). L'isotherme 650°C qui correspond à la température de déshydratation des serpentines est repérée (d'après une modélisation thermique de Peacock et al., 2001), ainsi que la zone de fusion partielle.

Les modèles ci-dessus, reposant sur l'état de contrainte au sein de la lithosphère plongeante, ne peuvent rendre compte, à eux seuls, de la sismicité intermédiaire. La contrainte différentielle qu'ils occasionnent est trop faible, par rapport aux pressions lithostatiques qui règnent à ces profondeurs, pour que les roches se comportent de manière fragile. D'autant plus que le seuil de rupture des minéraux à ces conditions P-T est très élevé (Brodholt & Stein, 1988). D'autres mécanismes de rupture doivent donc être évoqués. Parmi ceux-ci, les réactions métamorphiques pourraient jouer un rôle important.

Les réactions métamorphiques conduisent à une densification des matériaux lithosphériques. Bridgman (1945) a proposé que cette contraction volumique, de l'ordre de

~15% lors de la transformation des basaltes et gabbros en éclogites, puisse générer des ondes élastiques. Les vitesses des réactions minéralogiques, si elles se produisent à l'équilibre, sont cependant trop lentes (Hacker *et al.*, 2003) pour supporter un tel scénario. Ces changements de volume vont néanmoins créer des contraintes déviatoriques dans la plaque. Plus récemment, des mécanismes de rupture par transformation ("transformational faulting") ont été mis en évidence lors d'expériences (Kirby, 1987; Green & Burnley, 1989). Ce type de fracturation nécessite des températures suffisamment basses au cœur de la plaque, pour que des minéraux persistent à des pressions supérieures à leur champ de stabilité. S'ils sont soumis à des contraintes non-hydrostatiques, ces minéraux métastables vont se transformer de façon soudaine. Les produits de la réaction cristallisent alors, sous forme de grains très fins, le long de zones de cisaillement qui se propagent à des vitesses sismiques. Kao & Liu (1995) ont montré que la réaction Al-enstatite  $\rightarrow$  enstatite + grenat pouvait donner lieu à une rupture par transformation dans les conditions de la subduction. Cette réaction pourrait expliquer une partie de la sismicité intermédiaire de la croûte océanique. Par contre, ce mécanisme de rupture n'est pas applicable au manteau lithosphérique puisque l'olivine, son principal constituant, ne présente pas de transition de phase entre 70 et 200 km de profondeur.

Une autre hypothèse avancée pour la sismicité intermédiaire est l'endommagement des matériaux lithosphériques sous l'effet des réactions de dévolatilisation (Green & Houston, 1995; Kirby, 1996). Les réactions métamorphiques de déshydratation et décarbonatation conduisent à une augmentation de la pression de fluides interstitiels qui réduit la pression lithostatique effective (Raleigh & Paterson, 1965) et facilite la fracturation par abaissement du seuil de rupture des roches. Des modèles thermiques de différentes zone de subduction (Peacock, 2001; Omori, 2004) montrent une corrélation entre les conditions P-T de déstabilisation des minéraux hydratés et la localisation des hypocentres (Figure 5.1). Les réactions d'éclogitisation des basaltes et gabbros, étant pour la plupart des réactions de déshydratation, expliqueraient les séismes du plan supérieur des zones à doubles plans de sismicité (Kirby, 1996; Hacker *et al.*, 2003). Les séismes du plan inférieur seraient, quant à eux, liés à la déshydratation des serpentines du manteau lithosphérique (Seno & Yamanaka, 1996; Peacock, 2001). Ces réactions sont très fortement contrôlées par la température, de sorte que les hypocentres s'organisent le long des isothermes, parallèlement à la plaque. Seno & Yamanaka (1996) suggèrent que ces surpressions de fluides réactivent d'anciennes failles formées au niveau de la ride ou de la fosse de subduction, expliquant l'orientation et la géométrie des plans de fractures observées en sismologie. Cette hypothèse de sismicité induite par les réactions de déshydratation explique bon nombre d'observables. Toutefois, des



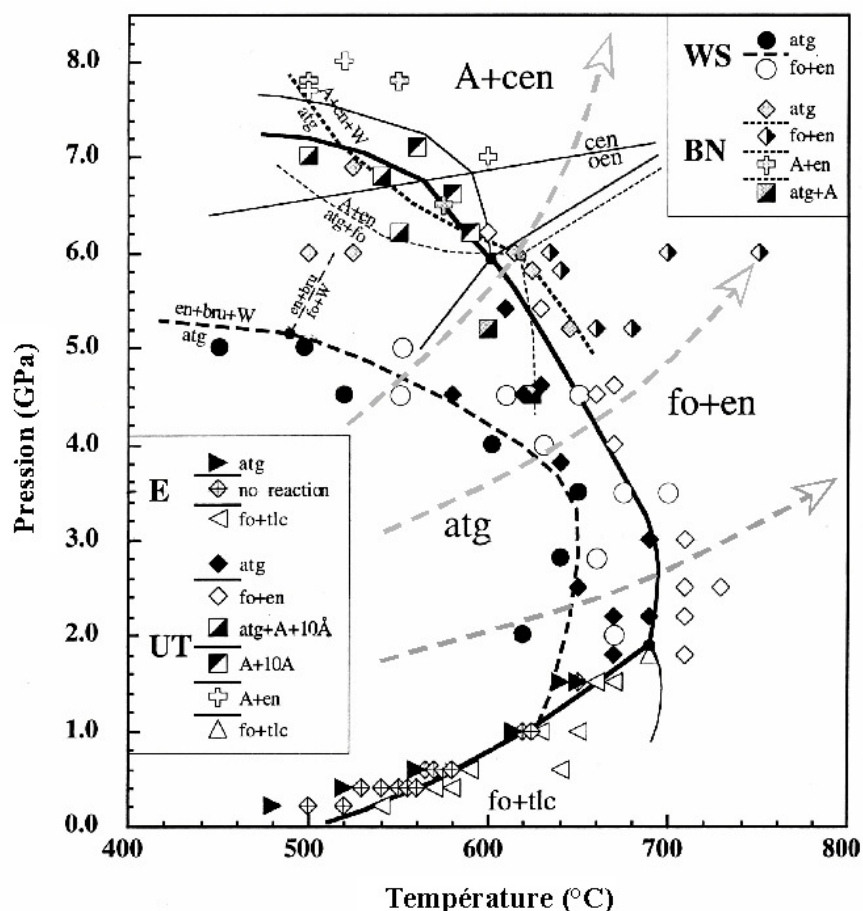
interrogations subsistent sur le taux d'hydratation de la plaque plongeante, et la viabilité de la fracturation hydraulique sous haute pression et température.

### 5.3 Séismicité et déshydratation des serpentines

Dans ce paragraphe, nous discutons plus en détail du potentiel sismogène de la déshydratation des serpentines. Les serpentines sont des pylosilicates magnésiens, de formule générale  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , qui résultent de l'hydratation de l'olivine et des pyroxènes des péridotites. Une péridotite complètement serpentinisée peut ainsi contenir jusqu'à 13% pds d' $H_2O$  (*e.g.* Schmidt & Poli, 1998). La famille des serpentines est constituée de quatre variétés principales, qui se distinguent sur la base de leur microstructure (*e.g.* Whittaker & Zussmann, 1956). Alors que la lizardite, le chrysotile et la serpentine polygonale ne se rencontrent que dans des conditions de bas degré métamorphique, l'antigorite est la variété structurale stable à haute pression et haute température. Les serpentines provenant de terrains métamorphiques équilibrés sous le faciès des éclogites présentent en effet essentiellement des antigorites (Scambelluri *et al.*, 1995; Guillot *et al.*, 2000). Cette stabilité de l'antigorite à haute pression a été confirmée par des travaux de pétrologie expérimentale (Ulmer & Trommsdorff, 1995; Wunder & Schreyer, 1997; Bromiley & Pawley, 2003). Le diagramme de phase de l'antigorite, établi à partir de ces études, est présenté Figure 5.2. L'antigorite se décompose à haute température (600-700°C) selon la réaction antigorite = 18 forsterite + 4 talc + 27  $H_2O$  pour des pressions inférieures à 2 GPa, et selon la réaction antigorite = 14 forsterite + 20 enstatite + 31  $H_2O$  à plus haute pression. Compte tenu de la pente de Clapeyron très élevée de ces réactions, la plupart des géothermes de subduction vont aboutir à une déstabilisation de l'antigorite et une libération de fluides à des profondeurs de 100 à 300 km (Figure 5.2). Seuls les géothermes très froids ( $< 5^\circ C/km$ ) n'opèrent qu'une déshydratation partielle et permettent une conservation d'eau sous forme de phases DHMS.

Relier la déstabilisation de l'antigorite à la sismicité intermédiaire implique une serpentinisation importante du manteau lithosphérique. Cette hydratation des péridotites peut s'opérer aux dorsales où l'activité hydrothermale est intense. Des observations de dorsales lentes, par submersible (Cannat *et al.*, 1995), révèlent des taux de serpentinisation pouvant atteindre 60%. Les vitesses sismiques (Canales *et al.*, 2000) indiquent des zones de serpentinisation partielle ( $< 40\%$ ) de la plaque océanique Atlantique. Les taux de serpentinisation y sont hétérogènes et diminuent avec la profondeur. La serpentinisation peut également être très active au niveau des fosses. Sous l'influence de la flexure de la plaque, des

failles d'extrados sont formées et permettent l'infiltration d'eau de mer. Ces fractures s'étendent jusqu'à 60 km de profondeur (Christensen & Ruff, 1988), occasionnant une hydratation profonde de la lithosphère. Seno & Yamanaka (1996) ont montré que la majorité des zones à doubles plans de sismicité présentent des événements sismiques au niveau de la fosse, révélateurs de ces fractures. Enfin, à l'aplomb du Japon, une zone de faible vitesse sismique (-6 %) coïncide avec la position des séismes intermédiaires (Zhao *et al.*, 1992). Seno *et al.* (2001) l'interprètent comme une preuve de la serpentinisation et de la déshydratation du manteau de la plaque Pacifique.



**Figure 5.2** - Résumé des travaux expérimentaux sur la stabilité de l'antigorite.

BN: Bose & Navrotsky (1998), E: Evans *et al.* (1976), UT: Ulmer & Trommsdorff (1995), WS: Wunder & Schreyer (1997). Abréviations des phases: antigorite (atg), brucite (bru), clinoenstatite (cen), enstatite (en), forstérite (fo), phase A (A), phase à 10Å (10Å), talc (tlc). Les flèches en pointillés grisées représentent différents chemins P-T de plaques en subduction (d'après Kincaid & Sacks, 1997).

Ainsi, les conditions semblent remplies pour relier la déstabilisation de l'antigorite au plan inférieur des zones à double sismicité: (i) correspondance entre les conditions P-T de déshydratation et la position des hypocentres, et (ii) serpentinisation du manteau. Cependant, la capacité de cette réaction à générer des pressions de fluides suffisantes pour permettre la fracturation des roches, où la réactivation de failles préexistantes, reste à démontrer. L'évolution de la pression de fluide est contrôlée par les relations complexes entre la porosité, la perméabilité, les changements de volume associés à la réaction, la déformation de la matrice rocheuse, et la vitesse de déshydratation. C'est pour apporter des contraintes sur ce dernier paramètre que nous avons entrepris une étude cinétique de la déstabilisation de l'antigorite. Des données d'avancement de réaction ont été obtenues par diffraction de rayons X (voir Chapitre 2), en soumettant un échantillon d'antigorite naturelle aux conditions P-T de la subduction. La loi cinétique obtenue permet d'estimer la vitesse à laquelle est libérée la phase fluide lors de la déshydratation. A partir de ces taux de production de fluides, il est possible de discuter l'évolution de la pression de fluides et du potentiel sismogène de la réaction. Ces données apportent aussi des contraintes dans la manière dont s'opèrent les transferts de fluides dans les zones de subduction.

#### 5.4 Kinetics of antigorite dehydration: a real-time X-ray diffraction study

Submitted to *Earth and Planetary Science Letters*

Jean-Philippe Perrillat<sup>a\*</sup>, Isabelle Daniel<sup>a</sup>, Kenneth Koga<sup>a</sup>,  
Bruno Reynard<sup>a</sup>, Hervé Cardon<sup>a</sup>, Wilson A. Crichton<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Sciences de la Terre,  
UMR5570 CNRS-UCB Lyon1-ENS Lyon,  
Bat. Géode, 2 Rue Raphaël Dubois,  
69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>b</sup> European Synchrotron Radiation Facility,  
BP220, 38043 Grenoble, France

#### Résumé

Les serpentines sont les principales phases minérales hydratées du manteau océanique. Leur déshydratation en contexte de subduction joue un rôle crucial dans le genèse du magmatisme d'arc en permettant l'hydratation et la fusion partielle des péridotites du coin mantellique. Cette déshydratation serait aussi responsable de la sismicité intermédiaire, entre 70 et 200 km de profondeur, en provoquant des surpressions de fluides et la fracturation des

matériaux lithosphériques. Plusieurs études expérimentales ont montré que l'antigorite est la variété stable des serpentines à haute pression, toutefois aucune étude expérimentale n'a été dédiée aux mécanismes et à la cinétique de sa décomposition. La déshydratation de l'antigorite a donc été étudiée *in situ* par diffraction de rayons X résolue en temps, dans la gamme de pression 1,1-5,5 GPa. La succession de spectres de diffraction révèle que la stabilité de l'antigorite à haute température est diminuée de 50-100°C dans des conditions de sous-saturation en H<sub>2</sub>O. La déstabilisation de l'antigorite vers les produits de haute température, forsterite + enstatite, s'opère via un assemblage intermédiaire de forstérite et d'un phyllosilicate proche du talc, stable dans un intervalle de température de  $130 \pm 20^\circ\text{C}$ . L'analyse des données cinétiques par le modèle d'Avrami montre que la déstabilisation de la forstérite et du phyllosilicate est contrôlée cinétiquement par des processus de croissance aux arêtes de grains. Les vitesses de transformation sont 10 à 100 fois plus rapides que celles observées dans les expériences conduites à saturation d'eau, ce qui montre que l'activité d'eau est une force motrice de la déshydratation. La décomposition de l'antigorite en subduction avec cette cinétique résulterait en un taux de production de fluides de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ . Cette libération de fluides est plus rapide que le temps caractéristique de relaxation visqueuse des serpentinites, ce qui pourrait conduire à une fracturation ou un rejeu de failles pré-existantes. La déshydratation de l'antigorite pourrait ainsi expliquer la sismicité du plan inférieur des zones à double plans de Bénéioff.

## Abstract

Antigorite dehydration has been studied *in situ* using time-resolved X-ray diffraction (XRD) in the 1.1-5.5 GPa pressure range. The sequence of XRD spectra reveals that the high-temperature stability limit of antigorite is decreased by 50-100°C under water-unsaturated conditions,  $a\text{H}_2\text{O} < 1$ . The decomposition of antigorite into the high-temperature products, forsterite + enstatite, proceeds via an intermediate assemblage of forsterite and a "talc-like" phase, observed within a temperature interval of  $130 \pm 20^\circ\text{C}$ . The analysis of the transformation-time data using the Avrami model suggests that the breakdown of antigorite and the "talc-like" phase is kinetically controlled by surface growth processes at the edges of grains. The overall transformation rates are 10 to 100 times faster than those observed in water-saturated experiments, and show that the water activity is a strong driving force for dehydration. The breakdown of antigorite in subducting oceanic mantle with such kinetics would result in a fluid discharge rate of the order of  $10^{-6}$  to  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ . This is faster than the

viscous relaxation of serpentinites, and could lead to brittle failure or weakening of pre-existing faults. This provides an explanation for the seismicity in the lower plane of double seismic zones.

**Keywords :** *antigorite, dehydration reaction, earthquakes, kinetics, subduction.*

### 5.4.1 Introduction

Serpentine minerals, resulting from hydrothermal alteration of ultramafic rocks, are among major hydrous phases in oceanic slabs. As a result, a fully serpentinitized peridotite can contain up to 13 wt% H<sub>2</sub>O (*e.g.* Schmidt & Poli, 1998; Ulmer & Trommsdorff, 1999). This large amount of water is released in subduction zones when serpentinites break down to less hydrated mineral assemblages. The fluid-discharge associated with these dehydration reactions leads to metasomatism in the overlying mantle (*e.g.* Scambelluri *et al.*, 2001 and references therein), and promotes partial melting in the mantle wedge, thus giving rise to arc magmatism (Ulmer & Trommsdorff, 1995; Hattori & Guillot, 2003). Breakdown reactions have also been suggested to trigger the seismicity observed at intermediate-depth (70-200 km) in the subducting oceanic mantle, since dehydration may produce high pore-pressures and embrittlement in the lithospheric rocks (Peacock, 2001; Dobson *et al.*, 2002; Yamasaki & Seno, 2003; Jung *et al.*, 2004).

Several high-pressure experimental studies have shown that among serpentine minerals (phyllosilicates of ideal formula Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), antigorite is the variety stable under mantle conditions (Ulmer & Trommsdorff, 1995; Bose & Ganguly, 1995; Wunder & Schreyer, 1997; Bromiley & Pawley, 2003). This is confirmed by field evidence in eclogite facies terranes (Scambelluri *et al.*, 1995; Guillot *et al.*, 2000; Auzende *et al.*, 2002). Experiments show that antigorite breaks down at high temperature (600-700°C) following the reactions antigorite = 18 forsterite + 4 talc + 27 H<sub>2</sub>O (1) at pressure lower than 2 GPa, and antigorite = 14 forsterite + 20 enstatite + 31 H<sub>2</sub>O (2) at higher pressure. The stability field of antigorite has been extensively used to predict the depth where fluid is released in subduction zones. However, it does not allow a quantitative investigation of dehydration rates. Although it would clarify the role of serpentine in the seismicity mentioned above, only few experimental studies (Brindley & Zussman, 1957; Ball & Taylor, 1963; Cattaneo *et al.*, 2003) have been dedicated to the mechanisms, and kinetics, of serpentine breakdown, and these were restricted to dehydration at ambient pressure.

In this study, we present new experimental data on the dehydration of antigorite under pressure-temperature (P-T) conditions relevant to subduction zones, using real-time *in-situ* X-ray diffraction (XRD) with synchrotron radiation source (Skelton *et al.*, 1983; Rubie *et al.*, 1990; Kubo *et al.*, 2002; Perrillat *et al.*, 2003). From the sequences of XRD spectra, we propose a dehydration scheme, dependent on the water activity conditions. The analysis of the kinetic data with the Avrami model yields parameters, which are used to interpret the reaction mechanisms. The observed transformation rates emphasize that water activity drives the reaction. In the light of these kinetic results, we conclude that serpentine dehydration is a possible explanation for intermediate-depth earthquakes.

#### 5.4.2 Experimental methods

##### – Starting material

The sample investigated is a natural antigorite-rich serpentinite from Central Cuba (Cu 12, Auzende *et al.*, 2002). The microstructure and chemical composition are homogeneous and have been characterized in detail (Auzende *et al.*, 2002). The antigorite contains 3.45 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 4.15 wt%  $\text{FeO}_T$ . The sample was hand-ground to grain sizes of 2-3  $\mu\text{m}$  in diameter, suitable for powder XRD. Three different starting materials were prepared from this powder: (i) starting material SM1 solely consists of antigorite powder; (ii) starting material SM2 is a mixture of antigorite powder (95 wt%) and seed crystals of the reaction products, forsterite and enstatite (5 wt%), in order to investigate the influence of nucleation of high-temperature reaction products on the antigorite breakdown; (iii) starting material SM3 corresponds to the water-saturated SM2 composition by adding  $\sim 20$  wt%  $\text{H}_2\text{O}$ , in order to explore the influence of the  $\text{H}_2\text{O}$  content on dehydration.

##### – Experimental set-up

Angle-dispersive X-ray diffraction experiments were carried out *in situ* at high-pressure (HP) and temperature (HT), in a Paris-Edinburgh large volume press (Besson *et al.*, 1992) installed at the ID30 beamline of ESRF (Grenoble, France). Low energy radiation ( $E=20.0$  keV,  $\lambda=0.6199$  Å) was used to improve the  $2\theta$  resolution at low angles, and thus to clearly distinguish between the diffraction peaks of antigorite and its breakdown products. The incident beam was limited by slits to 50  $\mu\text{m}$  x 50  $\mu\text{m}$  in size at the sample location.

Diffacted X-rays were recorded with the MAR<sup>®</sup>345 imaging plate system over a  $2\theta$  interval from  $2^\circ$  to  $20^\circ$ , and integrated using Fit2D (Hammersley *et al.*, 1996).

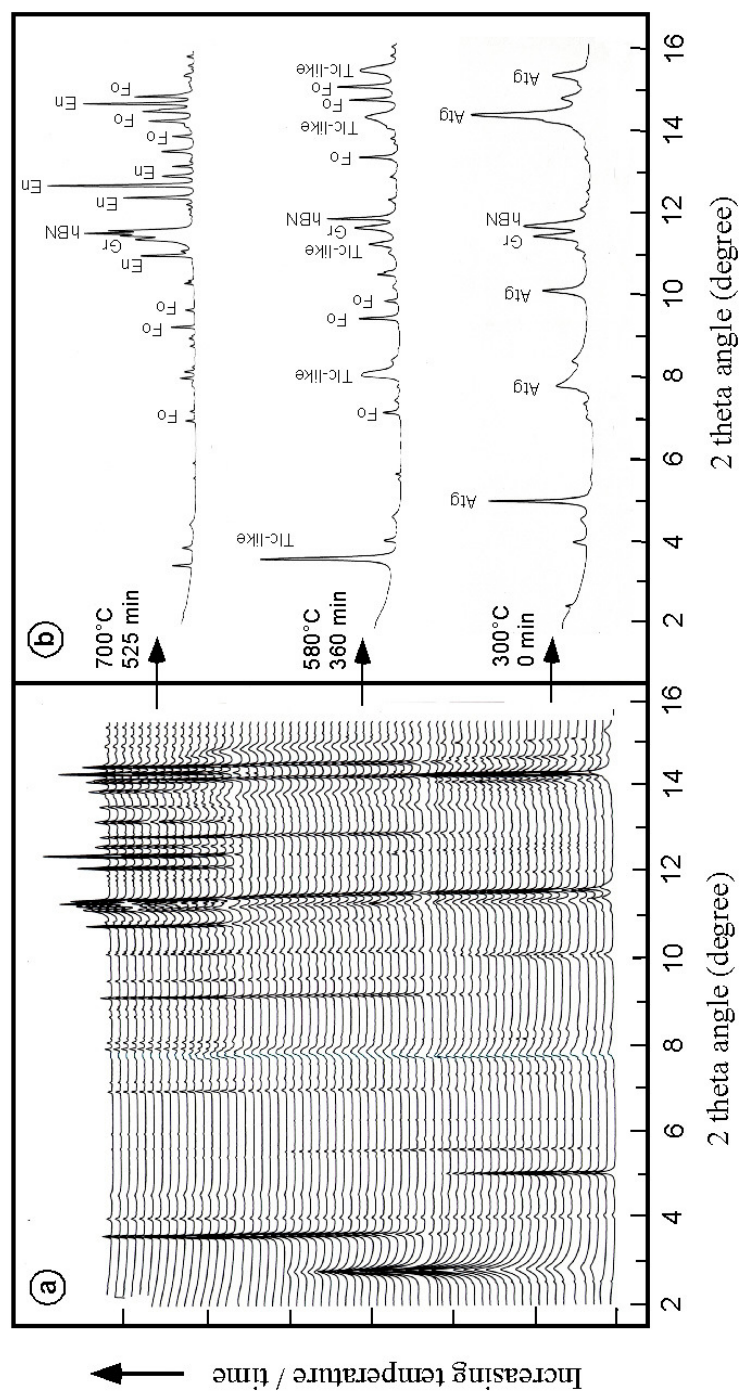
Since *in situ* XRD at low energy precludes the use of metallic capsules because of their high X-ray absorption, the starting materials were filled into hexagonal boron nitride (hBN) containers. Boron nitride capsules do not prevent the escape of fluids from the sample, and the water activity in the experiments was lower than one,  $a_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ . The hBN capsule was surrounded by a cylindrical graphite furnace. Temperatures up to  $800^\circ\text{C}$  were adjusted by varying the electrical power delivered to the furnace by a high-intensity power supply. The heater and the sample were contained within a pressure transmitting medium which consisted of a mixture of amorphous boron and epoxy resin. A gold wire was placed inside the hBN capsule, close to the sample, for P-T determination.

#### – P–T determination

Pressure and temperature were determined simultaneously using a cross-calibration method based on the position of the (111) Au and (002) hBN diffraction lines (Crichton & Mezouar). For this purpose, XRD patterns of hBN and Au were acquired periodically during experiments. The uncertainty on P and T depends on both the error in fitting the diffraction lines, and the uncertainty on the thermoelastic parameters of calibrants. Since the last error would result in a systematic shift of the P-T conditions, we only took into account the uncertainty on the position of diffraction lines, which is  $\pm 0.001 \text{ \AA}$ . The uncertainties on P and T are thus  $\pm 0.1 \text{ GPa}$ , and  $\pm 25^\circ\text{C}$ , respectively.

#### – P–T–t paths of the samples

The samples were first pressurized at ambient temperature. Then, temperature was increased by steps of  $25^\circ\text{C}$ , with a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Due to the disparity in the determinations of the antigorite stability field (Ulmer & Trommsdorff, 1995; Bose & Ganguly, 1995; Wunder & Schreyer, 1997, Bromiley & Pawley, 2003), X-ray diffraction patterns were acquired after each temperature increment, and inspected for new diffraction lines to identify the onset of reaction. As soon as dehydration began, the P-T conditions were held constant, until no further transformation was observed. X-ray diffraction spectra were acquired isothermally with a time step of 200s to monitor the extent of transformation as a function of time. With the large experimental volume (3mm length, 1mm in diameter) and high brilliance of the synchrotron radiation, a counting time of 180s was sufficient to obtain



**Figure 5.3** - (a) Time and temperature series of XRD spectra acquired during antigorite dehydration at 3.6 GPa (sample Antg11). (b) Selected patterns at 300°C, 580°C and 700°C. Diffraction peaks are labelled as Atg: antigorite, En: enstatite, Fo: forsterite, Gr: graphite, hBN: hexagonal boron nitride, Tlc-like: "talc-like" phase.



XRD patterns with a high signal-to-noise ratio (Figure 5.3). Such time resolved data enable one to determine both the dehydration products and the kinetics of antigorite breakdown. At the end of each experiment, while the temperature was decreased quickly (100°C/sec), pressure was slowly decreased to prevent cracking of the sample.

#### – Kinetic data processing

The degree of transformation as a function of time was obtained from the relative intensities of the diffraction lines of reactants and products. For this purpose, the intensity of diffraction peaks were fitted with Gaussian curves, after background subtraction, and normalized to the intensity of the incident beam and acquisition time. An intensity ( $I$ ) vs. time ( $t$ ) plot was constructed for each phase by adding the normalized intensities of the three most intense and distinct diffraction peaks. We directly used in our kinetic analysis the  $I(t)$  data, while the end point of the reaction ( $I_{max}$ ) for an infinite time was deduced by adjustment to the Avrami equation.

### 5.4.3 Results

#### – Reactions of antigorite breakdown

Diffraction spectra obtained from nine dehydration experiments, performed in the 1.1-5.3 GPa pressure range (Table 5.1), characterize the reactions of antigorite decomposition and their time dependence. For example, Figure 5.3 displays a sequence of diffraction spectra obtained at 3.6 GPa, and is characteristic of the present antigorite breakdown experiments. At this pressure, the high-temperature stability limit of antigorite is 580°C. At this temperature, the intensity of antigorite peaks decreases while the intensity of new diffraction lines increases. We ascribe these new reflections to forsterite and a phyllosilicate structure. The phyllosilicate phase is successfully indexed with a talc model structure; however the Raman spectrum of the quench products is different from talc. We thus further refer to this phyllosilicate as a "talc-like" phase, the nature of which is discussed below. The assemblage of forsterite + "talc-like" phase persists up to 700°C until enstatite is formed. Then, the "talc-like" phase completely disappears and the final products of antigorite dehydration consist of forsterite and enstatite. Thus, the breakdown of antigorite occurs as a two-step process during heating. A first dehydration reaction at low temperature is,



and a second one at higher temperature is,



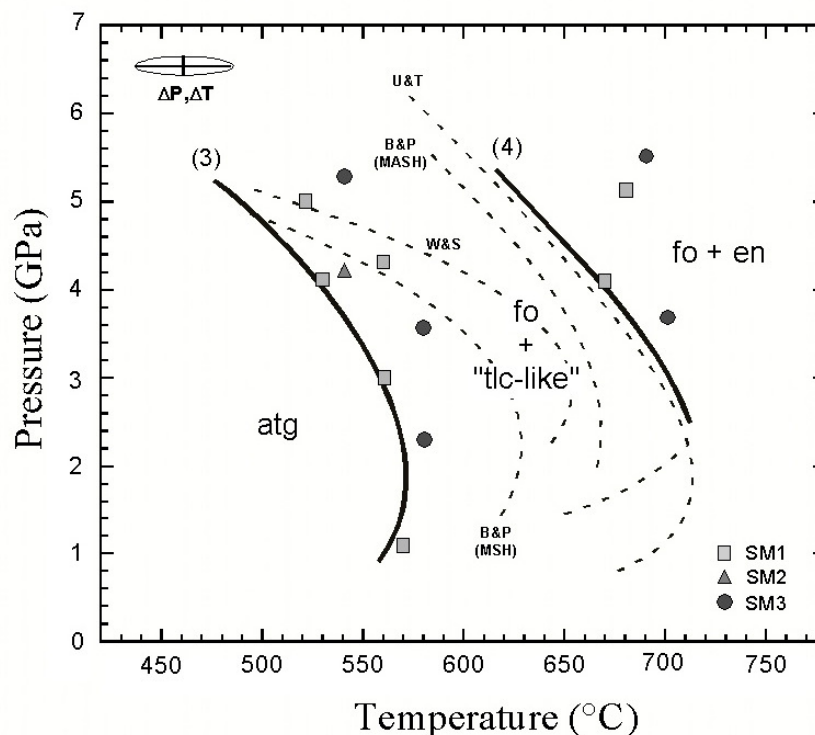
We observed the above two reactions in all our experiments, whatever the starting material. The P-T location of the two reactions is inferred from the experimental data points (Figure 5.4), using a Clapeyron slope similar to the one of Ulmer & Tromsdorff (1995) for the dehydration equilibrium of antigorite (2).

Sample	Starting Material	Pressure (GPa, $\pm 0.1$ )	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ , $\pm 25$ )	Duration (min)	Grain size ( $\mu\text{m}$ )
<b>Reaction antigorite <math>\Rightarrow</math> forsterite + "talc-like" phase + <math>\text{H}_2\text{O}</math></b>					
Antg4	SM1	3.0	560	92	5-10
Antg5	SM1	4.3	560	91	5-10
Antg6	SM1	4.1	530	130	-
Antg7	SM1	1.1	570	244	10-20
Antg8	SM2	4.2	540	160	10-20
Antg9	SM3	5.0	520	262	-
Antg10	SM3	5.3	540	82	-
Antg11	SM3	3.6	580	159	-
Antg12	SM3	2.3	580	37	5-10
<b>Reaction forsterite + "talc-like" phase <math>\Rightarrow</math> enstatite + <math>\text{H}_2\text{O}</math></b>					
Antg6	SM1	4.1	670	149	10-20
Antg9	SM3	5.1	680	156	5-15
Antg10	SM3	5.5	690	167	10-20
Antg11	SM3	3.7	700	148	-

**Table 5.1** – Experimental conditions.

The thermoelastic parameters of Shim et al. (2002) and Le Godec (1999), for Au and hBN respectively, were used in the calculation of pressure and temperature (see Section 5.4.2). Duration is the time during which the sample was kept at the given temperature and pressure. The grain sizes were estimated from SEM observations on the quenched samples.

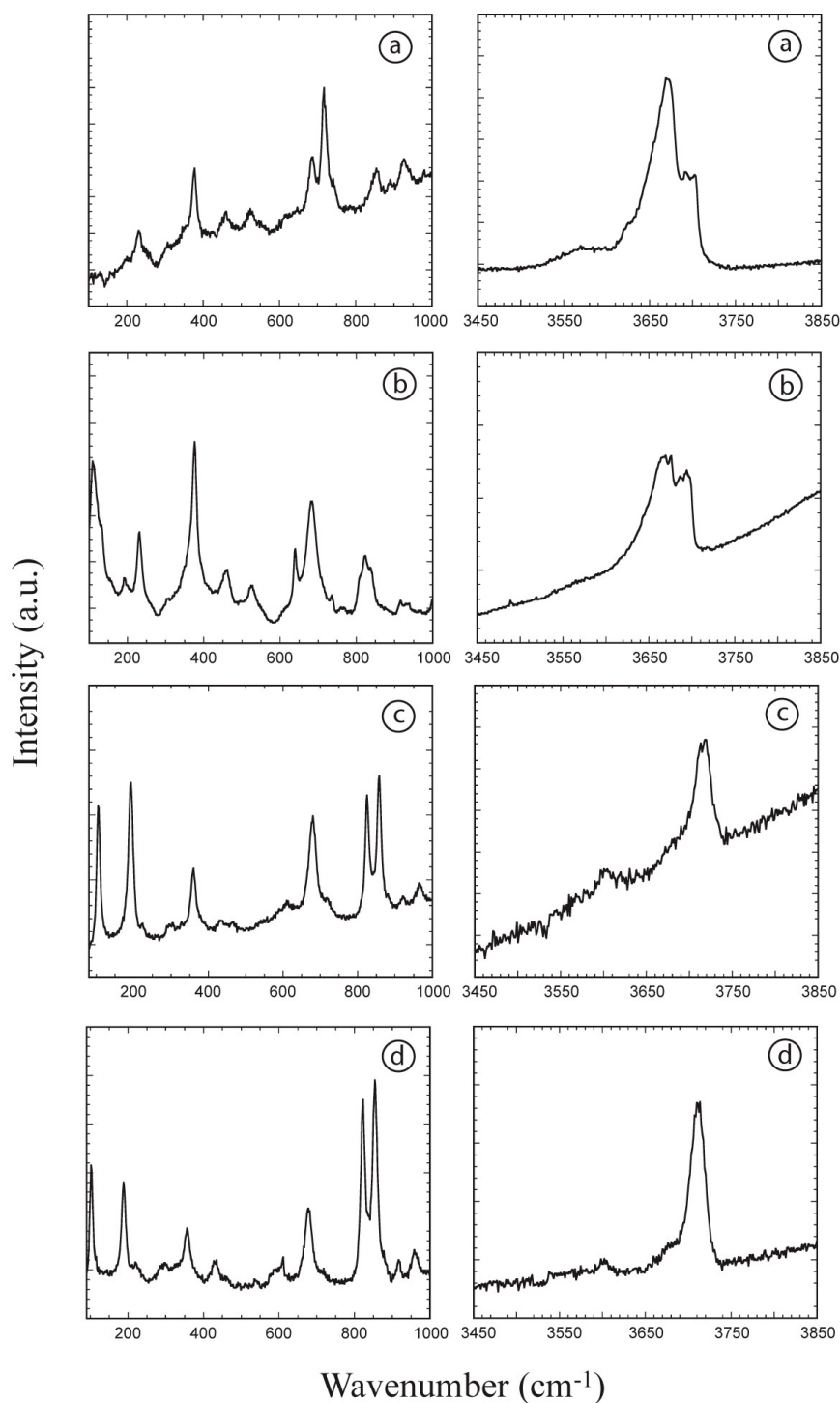
The "talc-like" phase has been investigated by XRD, Raman spectroscopy and electron microprobe measurements on three recovered samples (Antg4, 7 & 12). The XRD spectra acquired at ambient conditions confirm that the "talc-like" phase is quenchable. A talc-model structure is consistent with the indexed spectra, except for the mean d-spacing of the (001) basal peak that is 10.28 Å. Normally, d(001) ranges from 9.4 to 9.7 Å for talc. This observed value is closer to, and even larger than, those reported for the 10 Å phase, a phyllosilicate chemically analogous to talc but with excess water, d(001)=9.93-10.07 Å (Wunder &



**Figure 5.4** - Experimental  $P$ - $T$  diagram for the breakdown reactions of antigorite.

The location of reactions (3) and (4) is indicated by bold lines. Dashed lines represent the position of reaction antigorite = forsterite + enstatite +  $H_2O$  (2) as determined by U&T (Ulmer & Trommsdorff, 1995), W&S (Wunder & Schreyer, 1997), B&P (Bromiley & Pawley, 2003). SM1, SM2, SM3 refer to different starting materials (see Section 5.4.2);  $\Delta P$ ,  $\Delta T$  to the uncertainty on pressure and temperature.

Schreyer, 1992; Chinnery *et al.*, 1999; Fumagalli *et al.*, 2001). The Raman spectrum of the "talc-like" phase corresponds to that of talc in the region from 100 to 1000  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 5.5), which represents the lattice and internal vibrations. However in the high frequency region, it displays an intense band at 3710  $\text{cm}^{-1}$  and two weak bands at 3600  $\text{cm}^{-1}$  and 3675  $\text{cm}^{-1}$ , whereas talc is characterized by a single intense OH symmetric stretching vibration at 3677  $\text{cm}^{-1}$  (Rosasco & Blaha, 1990). These frequencies are also different from those of the 10Å phase (Fumagalli *et al.*, 2001), which corresponds to four OH stretching modes at 3267, 3593, 3622 and 3668  $\text{cm}^{-1}$ . A water content higher than 10% is inferred from oxide totals of 86-88% obtained by electron microprobe analyses. The (Mg+Fe)/Si ratio of this phase is 1.2-1.4, slightly intermediate between that of antigorite, (Mg+Fe)/Si = 1.5 (Umer & Trommsdorff, 1995; Bose & Ganguly, 1995; Wunder & Schreyer, 1997; Bromiley & Pawley, 2003), and that of talc or 10Å phase, (Mg+Fe)/Si = 0.75 (Bose & Ganguly, 1995; Wunder & Schreyer,



**Figure 5.5** - Raman spectra, in the lattice modes and OH stretching region, of (a) antigorite starting material SMI, and products of (b) water-saturated experiment at 3.2 GPa, 600°C, (c) drained experiment at 3.2 GPa, 600°C, and (d) in situ XRD experiment Antg12. Spectra (a) and (b) exhibit the characteristic raman peaks of antigorite, whereas (c) and (d) display those of forsterite and the "talc-like" phase.

1992; Chinnery *et al.*, 1999; Fumagalli *et al.*, 2001). Both experimental studies and theoretical calculation on the stability and structure of the 10Å phase (Fumagalli *et al.*, 2001; Sclar *et al.*, 1965; Bauer & Sclar, 1981; Miller *et al.*, 1991; Wang *et al.*, 2004) put emphasis on the complex structural changes undergone by this mineral as a function of pressure, temperature, water content and chemistry. We thus propose that the "talc-like" phase belongs to the 10Å phase series.

In some experiments (Antg6, 7, 8, 10 & 11), at temperatures as low as 300°C, a single peak located at low angles ( $2\theta = 2.8^\circ$ ) appears on the diffraction spectrum of antigorite (Figure 5.3), corresponding to a d-spacing of 12.32Å at ambient pressure. This reflection grows at the expense of the most intense (001) peak of antigorite, until the onset of reaction (3). Then it decreases at higher temperature, and has always vanished before the appearance of enstatite. Moreover, this peak is fairly broad indicating a certain degree of disorder. It could correspond to recrystallization processes in the original antigorite, such as the growth of twins, or super-structures (Uehara & Kamata, 1994; Groberty, 2003).

Finally, small amount (less than 3%) of clinocllore, although not visible on the XRD spectra, were detected by Raman spectroscopy in association with forsterite and enstatite. It is expected to accommodate the minor Al-content of the original antigorite.

#### – Influence of water activity

There are two notable differences between the reported stability field of antigorite and the dehydration diagram observed in the present study (Figure 5.4). First, the breakdown of antigorite occurs at temperature lower than all previously reported for different compositions: MSH (Wunder & Schreyer, 1997, Bromiley & pawley, 2003), MASH (Bromiley & pawley, 2003), and a bulk composition close to our starting material (Umer & Trommsdorff, 1995). The high temperature limit for antigorite is decreased by 50°C to 100°C relative to that of the MSH system, or for a natural antigorite (Ulmer & Trommsdorff, 1995), respectively. Secondly, unlike previous high-pressure experiments where antigorite breaks down directly to the anhydrous assemblage, forsterite + enstatite, we observed two successive dehydration reactions, (3) and (4). The result of reaction (3), an assemblage of forsterite + "talc-like" phase, is present in a temperature interval of  $130 \pm 20^\circ\text{C}$ . We note that this reaction has not yet been reported for antigorite decomposition, while an assemblage of forsterite + talc was observed after chrysotile and lizardite decomposition up to 4 GPa (Kithahara *et al.*, 1966; Pistorius, 1963; Yamamoto & Akimoto, 1977). The location of reaction (4), corresponding to

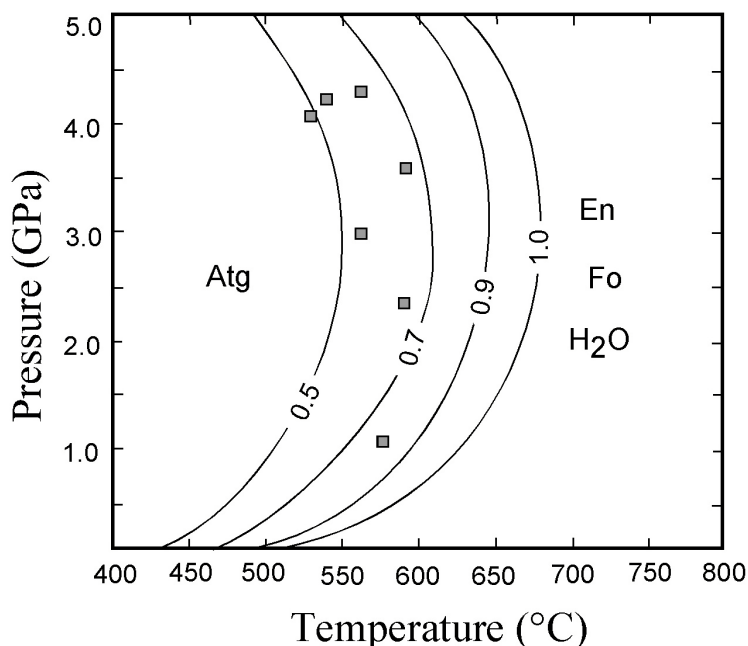
the formation of enstatite, is consistent with the location of reaction antigorite = forsterite + enstatite + H<sub>2</sub>O of Ulmer & Trommsdorff (1995).

Variations in structure and composition of starting materials, or uncertainties in P-T calibrations are not likely to explain the large discrepancy between the phase equilibrium experiments and the present results. Instead, we consider that the difference can be explained by the low water activity characteristic of our experiments, due to the use of hBN containers (see Section 5.4.2). To confirm the effect of water activity on the decomposition of antigorite, two complementary experiments have been carried out. Samples have been subjected to pressure-temperature-time conditions (P= 3.2 GPa, T=600°C, t =2h), well within the P-T field where we observed the forsterite + "talc-like" phase assemblage. The first one consisted of starting material SM1 filled in a hBN capsule, as in the *in situ* experiments. In the second sample, excess water was added to SM1 before sealing in a gold capsule. After quenching, the presence of free water in the gold capsule was checked, showing that this experiment was performed at a water activity  $a_{\text{H}_2\text{O}}=1$ . The starting materials and the run products were both characterized by Raman spectroscopy (Figure 5.5). The observed Raman frequencies for the second sample ( $a_{\text{H}_2\text{O}}=1$ ) agree well with those of the starting material both in the lattice modes and OH stretching regions; there are some changes in the relative intensities between peaks suggesting recrystallization. Therefore, antigorite is stable at the condition imposed by Au capsule. On the other hand, the spectrum of the first sample ( $a_{\text{H}_2\text{O}}<1$ ) shows only peaks characteristic of forsterite and "talc-like" phase; indicating that antigorite was no longer stable at the condition imposed by hBN capsule. Consequently, the lower stability of antigorite observed in our *in situ* XRD study is due to a lower water activity, than in previous experiments. Moreover, in such low  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  conditions, forsterite + "talc-like" phase form after antigorite as it minimizes the total free energy of the system, before the stable assemblage forsterite + enstatite + H<sub>2</sub>O at higher temperature.

The water activity at conditions of our XRD experiments was estimated using thermodynamic calculator TWQ (Berman, 1991). The equilibrium conditions of reaction (2) antigorite = forsterite + enstatite + H<sub>2</sub>O have been determined, in the MSH system, for various  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  conditions, between 1 and 0.5 (Figure 5.6). The lowering of the antigorite stability by about 100°C that we observed is consistent with an upper limit for water activity of 0.5-0.7.

The destabilisation of antigorite leads to H<sub>2</sub>O release, which should in turn cause  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  to rise, and stop the reaction (3). However, we did not observed such an arrest of the reaction. This indicates that the experimental volume was sufficiently open to maintain low  $a_{\text{H}_2\text{O}}$

during the dehydration experiments. As a consequence, the dehydration kinetics is strongly enhanced. In our experiments, the transformations are completed within 0.5 to 4 hours, whereas in those conducted at water saturation, the complete disappearance of antigorite is never achieved, even for run duration as long as one week (Wunder & Schreyer, 1997; Bromiley & Pawley, 2003). This also suggests that  $a_{H_2O}$  was quite similar for all the experiments, resulting in the same location of (3) independently of the starting material.



**Figure 5.6** - Calculation of the equilibrium antigorite = forsterite + enstatite +  $H_2O$  in the MSH system for different  $a_{H_2O}$  conditions ( $a_{H_2O}=0.5, 0.7, 0.9, 1.0$ ), using TWQ (Berman, 1991).

The effect of Al and Fe on the antigorite stability is not considered. As the total fluid pressure is set to one by the software,  $a_{H_2O}$  was varied by involving a  $CO_2$  fluid. The equations of state of Holland & Powell (1990) were used for  $H_2O$  and  $CO_2$ . The P-T conditions observed for antigorite breakdown are consistent with a water activity lower than 0.5-0.7 during our experiments.

### – Mechanism of antigorite breakdown

We analysed the isothermal kinetic data using the Avrami model for heterogeneous solid state reaction (Avrami, 1939). It describes the relationship between time  $t$  and the transformed volume fraction  $X$  according to

$$X = 1 - \exp[-k(t-t_0)^n]$$

where  $k$  is the rate constant,  $n$  a constant that depends on the reaction mechanism and  $t_0$  the

onset of transformation. As our kinetic data are expressed as  $I(t)$  plots, the Avrami equation becomes

$$I = I_{\max} \{1 - \exp[-k(t-t_0)^n]\}$$

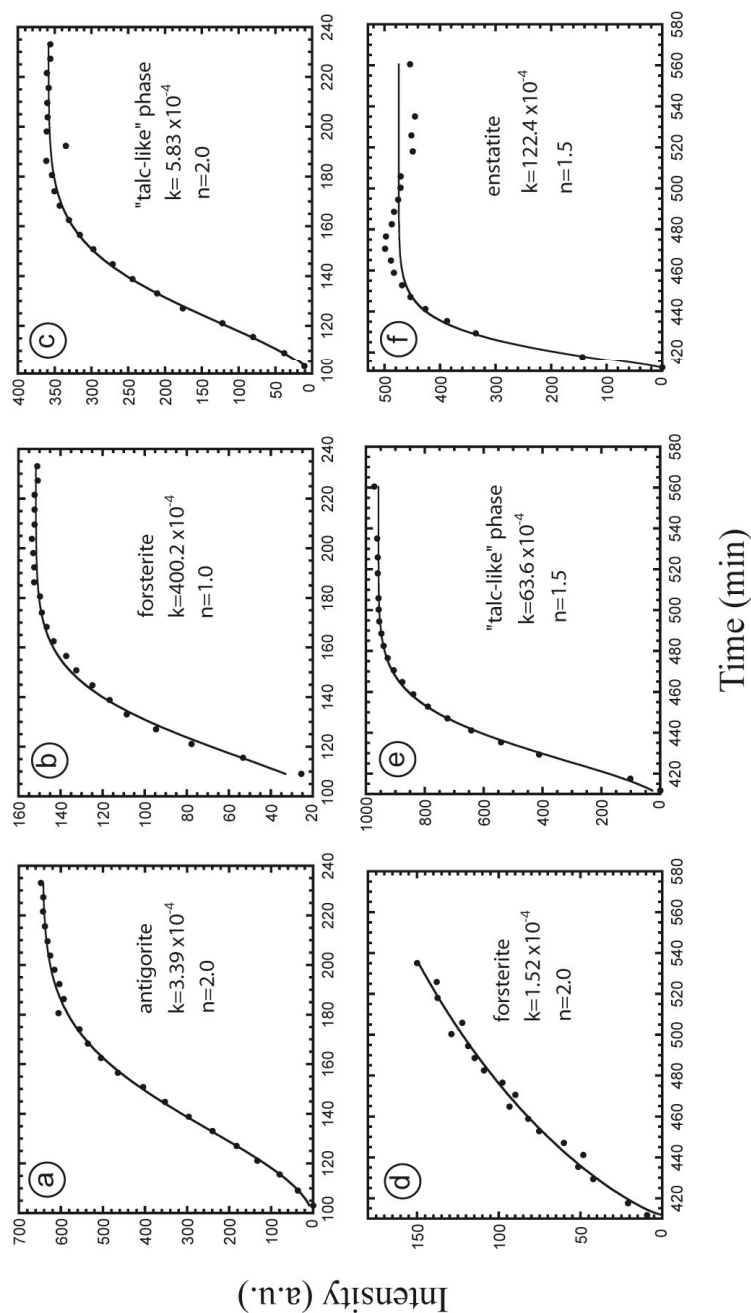
since  $X = I/I_{\max}$ , where  $I_{\max}$  is the intensity of the diffraction peaks at the end of the reaction. Christian (1975) derived the theoretical  $n$  values in the Avrami equation according to a combination of nucleation and growth processes, and showed that the value of  $n$  varies between one and four depending on both the time-dependence and dimensionality of these two processes.

To determine the  $n$  constants, the  $I(t)$  data were fitted to the above rate equation, using a least square procedure. For a discrete set of  $n$  value,  $n=1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$  and  $4$ , the parameters  $k$ ,  $I_{\max}$  and  $t_0$  were refined to minimize the chi-square of the fit. The fit with minimum  $\chi^2$  provide the most likely  $n$  parameter to describe the kinetics of the phase crystallization/decomposition (Figure 5.7). The best-fit values of  $n$  and  $k$  obtained for each phase involved in reaction (3) and (4) are summarized in Table 5.2.

To facilitate inter-experiment comparison between parameters, the  $I(t)$  data for several phases (antigorite, forsterite, "talc-like" phase, enstatite) in the different experiments were plot together in a  $\ln\{1/[1-(I/I_{\max})]\}$  vs.  $\ln(t)$  diagram (Figure 5.8). In this plot, the slope of a line defines the value of  $n$  and the intercept corresponds to  $\ln(k)$ . If the mechanism of the reaction is the same among the different experiments there should be a single  $n$  value that characterizes the reaction of each mineral. In Figure 5.8, the best  $n$  value is reported and represented by a set of parallel lines.

The reaction antigorite = forsterite + "talc-like" phase + H<sub>2</sub>O (3) is characterized by a  $n$  value of 1.5 for the forsterite and the "talc-like" phase crystallization (Figure 5.8). This value of  $n$  is consistent with a mechanism of instantaneous nucleation followed by a growth process controlled by diffusion of the chemical species to the surface of the crystals (Christian, 1975). For the same reaction, the antigorite decomposition is characterized by  $n=2$  (Figure 5.8), that indicates a reaction mechanism as instantaneous edge nucleation and interface controlled decrease (Christian, 1975). Antigorite dehydration starts preferentially at edges and corners of grains which underlines that the onset of reaction is favoured at high angle boundaries. The samples Antg10, 11, 12 show higher  $n$  values than the others (from 1.5 to 4.0, Table 5.2), and it was not possible to find a coherent representative  $n$  value from the "lnln" plots. The high  $n$  values,  $n > 2.5$ , indicate that the nucleation is no longer instantaneous, but is slow during the initial stage of the reaction and then increases with time. We ascribe these differences to an effect of the starting material, since these samples are all hydrated





**Figure 5.7** - Intensity ( $I$ ) vs time ( $t$ ) plots for antigorite dehydration at 4.1 GPa (sample Antg6).

Decomposition of (a) antigorite, crystallization of (b) forsterite and (c) "talc-like" phase according to reaction (3) at 530°C. Decrease of (d) forsterite, (e) "talc-like" phase and crystallization of (f) enstatite according to reaction (4) at 670 °C. For plots of phase decrease, the intensity scale has been reversed. The solid curves represent best-fits of the experimental data to the Avrami rate equation. The time  $t_0$  is adjusted to take into account that the reaction possibly started slightly before the acquisition of the first diffraction spectrum. The optimized kinetic parameters  $k$  and  $n$  are reported.

Sample	<i>P</i> (GPa)	<i>T</i> (°C)	Phase	<i>n</i>	<i>k</i>	Growth rate (m.s <sup>-1</sup> )
<b>Reaction antigorite =&gt; forsterite + "talc-like" phase + H<sub>2</sub>O (3)</b>						
Antg4	3.0	560	atg	1.5	$50.3 \times 10^{-4}$	$8.84 \times 10^{-10}$
Antg4	3.0	560	fo	1.5	$110 \times 10^{-4}$	-
Antg4	3.0	560	tlc-like	1.5	$48.7 \times 10^{-4}$	-
Antg6	4.1	530	atg	2.0	$3.39 \times 10^{-4}$	$5.98 \times 10^{-10}$
Antg6	4.1	530	fo	1.0	$400.2 \times 10^{-4}$	-
Antg6	4.1	530	tlc-like	2.0	$5.83 \times 10^{-4}$	-
Antg7	1.1	570	atg	2.0	$6.5 \times 10^{-5}$	$2.61 \times 10^{-10}$
Antg7	1.1	570	fo	1.5	$10.36 \times 10^{-4}$	-
Antg7	1.1	570	tlc-like	1.5	$7.72 \times 10^{-4}$	-
Antg8	4.2	540	atg	1.0	$151.4 \times 10^{-4}$	$5.31 \times 10^{-10}$
Antg8	4.2	540	fo	1.5	$20.3 \times 10^{-4}$	-
Antg8	4.2	540	tlc-like	1.5	$20.6 \times 10^{-4}$	-
Antg10	5.3	540	atg	3.0	$4.95 \times 10^{-6}$	-
Antg10	5.3	540	fo	4.0	$4.7 \times 10^{-8}$	-
Antg10	5.3	540	tlc-like	4.0	$1.81 \times 10^{-7}$	-
Antg11	3.6	580	atg	2.0	$6.1 \times 10^{-5}$	-
Antg11	3.6	580	fo	-	-	-
Antg11	3.6	580	tlc-like	-	-	-
Antg12	2.3	580	atg	3.0	$9.45 \times 10^{-5}$	-
Antg12	2.3	580	fo	4.0	$7.88 \times 10^{-5}$	-
Antg12	2.3	580	tlc-like	1.5	$191 \times 10^{-4}$	-
<b>Reaction forsterite + "talc-like" phase =&gt; enstatite + H<sub>2</sub>O (4)</b>						
Antg6	4.1	670	fo	2.0	$1.52 \times 10^{-4}$	$3.99 \times 10^{-10}$
Antg6	4.1	670	tlc-like	1.5	$63.6 \times 10^{-4}$	$1.16 \times 10^{-9}$
Antg6	4.1	670	en	1.5	$122.4 \times 10^{-4}$	$1.29 \times 10^{-9}$
Antg9	5.1	680	fo	1.0	$153.9 \times 10^{-4}$	$6.70 \times 10^{-10}$
Antg9	5.1	680	tlc-like	2.0	$5.25 \times 10^{-4}$	$6.41 \times 10^{-10}$
Antg9	5.1	680	en	2.5	$6.76 \times 10^{-5}$	$8.38 \times 10^{-10}$
Antg10	5.5	690	fo	2.5	$1.19 \times 10^{-4}$	$3.86 \times 10^{-10}$
Antg10	5.5	690	tlc-like	-	-	-
Antg10	5.5	690	en	2.0	$8.38 \times 10^{-4}$	$9.21 \times 10^{-10}$
Antg11	3.7	700	fo	3.0	$3.42 \times 10^{-5}$	$9.53 \times 10^{-10}$
Antg11	3.7	700	tlc-like	2.5	$8.28 \times 10^{-5}$	$8.86 \times 10^{-10}$
Antg11	3.7	700	en	2.0	$1.73 \times 10^{-4}$	$4.23 \times 10^{-10}$

Table 5.2

**Table 5.2-** Kinetic parameters  $k$ ,  $n$  and estimated growth rates ( $G$ ) for each phase involved in reaction (3) and (4).

*Optimized values of  $k$  and  $n$  were calculated by least-square fits of the  $I(t)$  data to the Avrami equation. Growth rates ( $G$ ) were calculated by fitting the  $I(t)$  data to Cahn's equation (see Section 5.4.3). This calculation was only possible for phases whose decomposition/crystallization proceeds by instantaneous edge-nucleation and interface controlled growth/decrease, i.e.  $n=2$ . Phases abbreviations are as listed in Figure 5.3.*

---

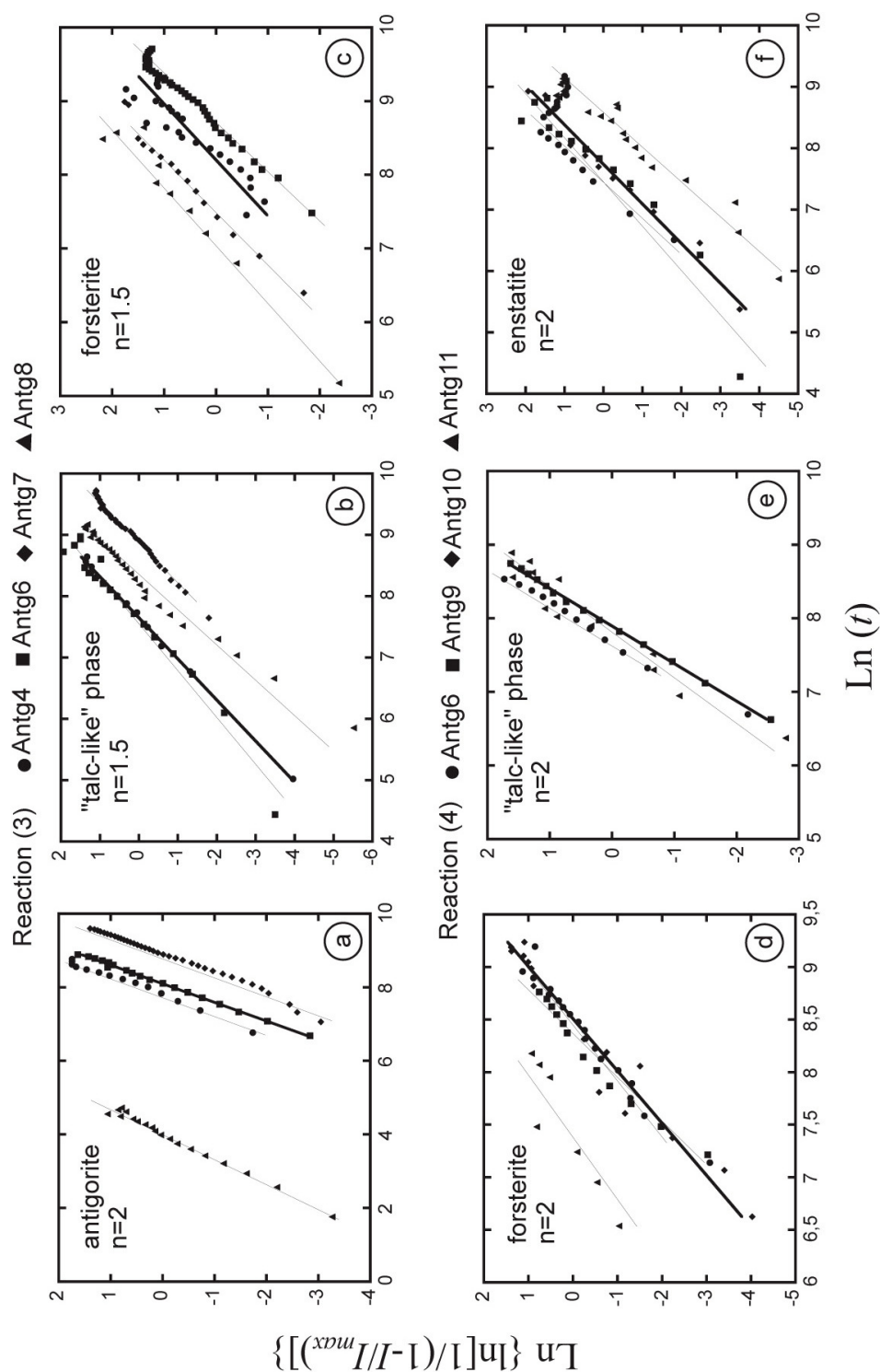
(SM3). The excess fluid at the beginning of experiments, could have dissolved chemical species, which might further hinder the nucleation of forsterite and "talc-like" phase. Alternatively, the recrystallization of antigorite under hydrous conditions during initial annealing at low temperature may have produced bigger grains. Since coarsening reduces surface energy (Lasaga, 1988), this could have slowed down nucleation during the first stages of reaction.

Reaction forsterite + "talc-like" phase = enstatite + H<sub>2</sub>O (4) is best described by  $n=2$ , for both the product, enstatite, and the reactant, forsterite and "talc-like" phase (Figure 5.8). This  $n$  value denotes that the reaction proceeds by instantaneous edge-nucleation and interface controlled growth, as in the case of antigorite decomposition.

#### 5.4.4 Antigorite dehydration rates and subduction zone seismicity

In a number of subduction zones, intermediate-depth earthquakes (70 to 200 km depth) are located on two dipping planes, forming an upper and a lower seismic zone separated by an aseismic layer 20 to 40 km thick (e.g. Hacker *et al.*, 2003). An appealing explanation for the lower seismic plane is hydraulic embrittlement from serpentinite dehydration in the down-going oceanic mantle (Peacock, 2001; Kirby *et al.*, 1996; Seno & Yamanaka, 1996). This model relies on the coincidence between the loci of antigorite dehydration and hypocenters, as deduced from heat-transfer model of subduction zones. However, it is not clear if this dehydration reaction is able to create a pore-pressure high enough for brittle failure, since the evolution of fluid pressure is controlled by the simultaneous changes in permeability, porosity and dehydration rate. Transformation rates are deduced from our kinetic data in order to estimate the fluid production rate by serpentine decomposition, and hence to test the validity of dehydration induced seismicity.

Determination of transformation rates from the above experimental kinetic data relies on a theoretical nucleation-growth model consistent with the mechanism of the reaction. Since reactions (3) and (4) proceed by instantaneous nucleation, their kinetics is only controlled by



**Figure 5.8** - Plots of  $\ln\{\ln[1/(1-I/I_{\max})]\}$  vs.  $\ln(t)$  for each phase involved in reaction (3) and (4). Decomposition of (a) antigorite, crystallization of (b) forsterite and (c) "talc-like" phase according to reaction (3); decrease of (d) forsterite, (e) "talc-like" phase and crystallization of (f) enstatite according to reaction (4). The slopes of the lines defined by the data give the  $n$  values most appropriate to describe the reaction mechanisms.

growth. Cahn derived the growth rate ( $G$ ) for the case of edge-nucleated reaction ( $n=2$ ), from Avrami equation (Cahn, 1956). The rate constant  $k$  is equal to  $\pi LG^2$ , where  $G$  is the growth rate and  $L$  the edge length of grains per unit volume. Growth rates ( $G$ ) at isobaric and isothermal conditions were calculated by fitting the  $I(t)$  data to Cahn's equation. The edge length  $L$  is obtained from the relation  $L=8.5D^{-2}$  (Cahn, 1956), where  $D$  is the mean grain size of each phase, estimated from scanning electron microscopy (SEM) observations (Table 5.1). Although established for tetrakaidecahedral grains, this relation leads to reasonable values of  $L$  for most shapes (Spry, 1969). The optimized values for  $G$  are listed in Table 5.2. Growth rates show that the kinetics of the two dehydration events, (3) and (4) are quite similar, with rates of phase decomposition / crystallisation in the range from  $2.61 \times 10^{-10}$  to  $1.29 \times 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$ . Pressure has no significant effect on kinetics.

The rate of fluid production from antigorite dehydration is calculated from these overall transformation rates ( $G$ ), presently estimated for  $a\text{H}_2\text{O} < 0.5-0.7$ . Taking into account the high water content of the "talc-like" phase (see Section 5.4.3), we consider reaction (4) as the major dehydration event. The amount of "talc-like" phase, after antigorite breakdown according to reaction (3), is estimated to be ~60 vol% from SEM observations on the quenched samples. The grain size in serpentinites is assumed to be from 1 up to 10  $\mu\text{m}$  in diameter, the same as antigorite grains in natural samples (Auzende *et al.*, 2002). The grain edge length, calculated as  $L=8.5D^{-2}$ , is thus  $8.5 \times 10^{12}$  to  $8.5 \times 10^{10} \text{ m.m}^3$ . Taking the mean value  $G=9 \times 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$  (Table 5.2), the amount of "talc-like" phase decomposed per second in a cubic meter of serpentinite ranges from  $1.29 \times 10^{-5}$  to  $1.29 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ . Considering the water content for the "talc-like" phase of 10 wt%, the fluid production rate is  $3 \times 10^{-6}$  to  $3 \times 10^{-8} \text{ m}^3_{\text{fluid}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{rock}} \cdot \text{s}^{-1}$ . Hydrofracture requires two conditions: (i) low permeability of the rock; it can be expected for serpentinites at least at the onset of dehydration (Dobson *et al.*, 2002); and (ii) strain rate of the rock lower than the reaction rate, otherwise the solid framework will deform and fluid pressure will not increase. The strain rate for viscous relaxation of serpentinites, estimated from their rigidity/viscosity ratio, is  $10^{-9}$  -  $10^{-11} \text{ s}^{-1}$  (Schwartz *et al.*, 2001); this is one order of magnitude at least slower than the fluid production rate calculated above. Therefore, this might lead to an increase in pore-pressure sufficient to promote brittle failure (Connolly, 1997; Hacker, 1997), or weakening of pre-existing faults. Tenthorey and Cox (2003) questioned this mechanism above 2 GPa, on account of the slight negative volume change of the reaction (Figure 5.4). However, recent deformation experiments showed that dehydration embrittlement with negative volume change is possible at all P-T conditions, provided that fluids separate from the solid residue (Jung *et al.*, 2004). Dehydration of

serpentinite under low  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  is thus a viable mechanism to create embrittlement in the lithospheric materials.

The ultimate question is thus whether low  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  conditions prevail in subducting oceanic slabs. The decrease of  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  can be of physical and/or chemical origin. The first case could correspond to a decrease in fluid pressure. This can be expected in drained areas close to high-permeable pathways of pre-existing faults. The second case would correspond to a change in fluid composition, by addition of  $\text{CO}_2$  or solutes in the  $\text{H}_2\text{O}$  fluid. For instance, in carbonate bearing serpentinites (ophicarbonates), large amounts of  $\text{CO}_2$  can be supplied by devolatilization reactions. Moreover, under mantle P-T conditions, supercritical fluids are known to dissolve large amounts of silicates (Scambelluri & Philippot, 2001).

In such low  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  environments, the dehydration kinetics is fast enough to generate high-pore pressures, and hence to promote hydrofracture or re-activation of previous fractures. Moreover, as the fluid pressure decreases after failure, the dehydration reaction is enhanced. This positive feedback on dehydration creates a sudden and large amplitude release of fluids which could trigger seismicity, in agreement with numerical simulations of fluid-pressure evolution during dehydration reactions (Nishiyama, 1989; Miller *et al.*, 2003).

*In situ* time resolved X-ray diffraction is used to investigate the mechanisms and kinetics of antigorite dehydration. This method enables to follow, in real-time, the mineralogical reactions of antigorite decomposition with temperature increase. Our experiments, performed under drained conditions, show the strong influence of water activity on dehydration. Under low  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ , antigorite breaks down at lower temperature, and the transformation proceeds by two successive dehydration reactions: antigorite  $\rightarrow$  forsterite + "talc-like" phase +  $\text{H}_2\text{O}$ , and at higher temperature forsterite + "talc-like" phase  $\rightarrow$  enstatite + forsterite +  $\text{H}_2\text{O}$ . The analysis of the transformation-time data using the Avrami model indicates that dehydration is kinetically controlled by surface growth processes at the edge of grains, and is enhanced under low  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ . Such dehydration kinetics can yield sufficiently high fluid discharge rates that the fluid pressure increases up to the failure condition, and hence promote earthquakes in the slab mantle. Whereas conventional high-pressure experiments are essential to establish thermodynamic data and phase diagrams, kinetic data on devolatilization reactions bring time constraints on the rate of fluid release, crucial for a better knowledge of fluid-related processes in subduction zones.

## Acknowledgements

We wish to thank S. Guillot for providing the antigorite sample and O. Šrámek for helpful discussions.

## 5.5 Conclusion

Les mécanismes et la cinétique de déshydratation de l'antigorite ont été étudiés par diffraction de rayons X résolue en temps. Cette technique permet de suivre, en temps réel, les réactions minéralogiques de décomposition de l'antigorite avec l'augmentation de température. Ces expériences, réalisées en conditions de sous-saturation en  $H_2O$ , montrent la forte influence de l'activité d'eau ( $a_{H_2O}$ ) sur la déshydratation. Dans des conditions de faible  $a_{H_2O}$ , l'antigorite se décompose à plus basse température, et la transformation s'opère par deux réactions de déshydratation successives: antigorite  $\rightarrow$  forstérite + phyllosilicate "talc" +  $H_2O$ , et à plus haute température forstérite + phyllosilicate "talc"  $\rightarrow$  enstatite + forstérite +  $H_2O$ . Cet assemblage intermédiaire à forstérite + phyllosilicate "talc" n'a jamais été décrit dans les études de pétrologie expérimentale antérieures, réalisées à saturation d' $H_2O$  (e.g. Ulmer & Trommsdorff, 1999), ni dans les exemples de terrain où la déstabilisation de l'antigorite a été observée (Trommsdorff *et al.*, 1998). Cependant, le phyllosilicate "talc" étant très proche du talc *sensu stricto* il est possible qu'ils aient été confondus dans ces études. Un ré-examen de ces travaux en vue de l'identification du phyllosilicate "talc" par son spectre Raman dans les échantillons naturels et dans les produits d'expérience serait donc intéressant.

L'analyse des données cinétiques par le modèle d'Avrami indique que la déshydratation s'effectue par un mécanisme de nucléation-croissance aux arêtes des grains. L'observation en microscopie électronique d'échantillons trempés au cours des stades initiaux de la transformation pourraient confirmer définitivement ce mécanisme de réaction.

La cinétique de déshydratation apparaît plus rapide dans des conditions de faible activité d' $H_2O$ . Cet effet sur la cinétique n'a pu toutefois être quantifié; les conditions d' $a_{H_2O}$  au cours de nos expériences n'étant pas contrôlées. Seule une borne supérieure de  $a_{H_2O} < 0,5-0,7$  a pu être établie. L'utilisation de capsules en Ti pour sceller les échantillons devrait permettre de maintenir l'activité d'eau  $a_{H_2O}=1$  tout en préservant une faible absorption aux rayons X. Cet assemblage expérimental a été utilisé avec succès par Chinnery *et al.* (1999) dans leur étude de la stabilité de la phase à 10Å. La déshydratation de l'antigorite dans des conditions de saturation en  $H_2O$  pourra donc être étudiée *in situ* et comparée aux résultats de cette étude.

L'application des résultats cinétiques à la déstabilisation de l'antigorite en subduction montre que dans des conditions de faible  $a_{H_2O}$  la libération de fluides serait suffisamment rapide pour occasionner une fracture de la matrice rocheuse. La déshydratation de l'antigorite pourrait ainsi expliquer la sismicité du plan inférieur des zones à doubles plans de Bénioff. Ces conclusions reposent sur la simple comparaison du temps caractéristique de relaxation visqueuse des serpentines à celui de la production de fluides. L'intégration des données cinétiques dans un modèle numérique, tenant compte des interactions entre porosité, perméabilité, déformation des roches et vitesse de déshydratation, permettrait une estimation quantitative de la pression de fluides au cours de la réaction.



## Bibliographie

- Abers, G.A. (1996) Plate structure and the origin of double seismic zones, in Bebout, G.E., Scholl, D.W., Kirby, S.H., Platt, J.P. (Eds.), *Subduction: Top to Bottom*, AGU Monograph, **96**, Washington D.C., 195-214.
- Auzende, A.L., Devouard, B., Guillot, S., Daniel, I., Baronnet, A., Lardeaux, J.M. (2002) Serpentinites from Central Cuba: petrology and HRTEM study, *Eur. J. Mineral.*, **14**, 905-914.
- Avrami, M. (1939) Kinetics of phase change, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103-1112.
- Ball, M.C., Taylor, H.F.W. (1963) The dehydration of chrysotile in air and under hydrothermal conditions, *Min. Mag.*, **33**, 467-482.
- Bauer, J.F., Sclar, C.B. (1981) The 10Å phase in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Am. Mineral.*, **66**, 576-585.
- Berman, R.G. (1991) Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications, *Can. Mineral.*, **29**, 833-855.
- Besson, J.M., Nelmes, R.J., Hamel, G. (1992) Neutron powder diffraction above 10 GPa, *Phys. B, Cond. Matter*, **180&181B**, 907-923.
- Bose, K., Ganguly, J. (1995) Experimental and theoretical studies of the stabilities of talc, antigorite and phase A at high pressures with applications to subduction processes, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **136**, 109-121.
- Bose, K., Navrotsky, A. (1998) Thermochemistry and phase equilibria of hydrous phases in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O: Implications for volatile transport to the mantle, *J. Geophys. Res.*, **65**, 741-748.
- Bridgman, P.W. (1945) Polymorphic transitions and geological phenomena, *Am. J. Sci.*, **243**, 90-97.
- Brindley, G.W., Zussman, J. (1957) A structural study of the thermal transformation of serpentine minerals to forsterite, *Am. Mineral.*, **42**, 461-474.
- Brodholt, J., Stein, S. (1988) Rheological control of Wadatti-Benioff zone seismicity, *Geophys. Res. Lett.*, **15**, 1081-1084.
- Bromiley, G.D., Pawley, A.R. (2003) The stability of antigorite in the systems MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MSH) and MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MASH): The effects of Al<sup>3+</sup> substitution on high-pressure stability, *Am. Mineral.*, **88**, 99-108.
- Cahn, J.W. (1956) The kinetics of grain boundary nucleated reactions, *Acta Metall.*, **4**, 449-459.
- Canales, J.P., Collins, J.A., Escartin, J., Detrick, R.S. (2000) Seismic structure across the rift valley of the Mid-Atlantic Ridge at 23°N20'N (MARK area): Implications for crustal accretion processes at slow-spreading ridges, *J. Geophys. Res.*, **105**, 28411-28426.
- Cannat, M., Mével, C., Maia, M., Deplus, C., Durand, C., Gente, P., Agrinier, P., Belarouchi, A., Dubuisson, G., Humler, E., Reynolds, J. (1995) Thin crust, ultramafic exposures, and rugged faulting patterns at the Mid-Atlantic Ridge (22°-24°N), *Geology*, **23**, 49-52.
- Cattaneo, A., Gualtieri, A.F., Artioli, G. (2003) Kinetic study of the dehydration of chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD, *Phys. Chem. Minerals*, **30**, 177-183.

- Chinnery, N.J., Pawley, A.R., Clark, S.M. (1999) In situ observation of the formation of 10Å phase from talc + H<sub>2</sub>O at mantle pressures and temperatures, *Science*, **286**, 940-942.
- Christensen, D.H., Ruff, L.F. (1988) Seismic coupling and outer-rise earthquakes, *J. Geophys. Res.*, **93**, 13421-13444.
- Comte, D., Dorbath, L., Pardo, M., Monfret, T., Haesler, H., Rivera, L., Frogneux, M., Glass, B., Meneses, C. (1999) A double-layered seismic zone in Arica, northern Chile, *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 1965-1968.
- Connolly, J.A.D. (1997) Devolatilization-generated fluid pressure and deformation-propagated fluid flow during prograde regional metamorphism, *J. Geophys. Res.*, **102**, 18,149-18,173.
- Crichton, W.A., Mezouar, M. (2002) Noninvasive pressure and temperature estimation in large-volume apparatus by equation-of-state cross-calibration, *High T. - High P.*, **34**, 235-242.
- Christian, J.W. (1975) *Transformations in metals and alloys*, Pergamon, New York (1975).
- Dobson, D., Meredith, P.G., Boon, S.A. (2002) Simulation of subduction zone seismicity by dehydration of serpentinite, *Science*, **298**, 1407-1410.
- Engdhal, E.R., Scholz, C.H. (1977) A double Benioff zone beneath the central Aleutians: An unbending of the lithosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **4**, 473-476.
- Evans, B.E., Johannes, W., Oterdoom, H., Trommsdorff, V. (1976) Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multisystem, *Schweiz. Mineral. Petrol. Mitt.*, **56**, 79-93.
- Fujita, K., Kanamori, H. (1981) Double seismic zones and stresses of intermediate depth earthquakes, *Geophys. J. R. Astron. Soc.*, **66**, 131-156.
- Fumagalli, P., Stixrude, L., Poli, S., Snyder, D. (2001) The 10Å phase: a high-pressure expandable sheet silicate stable during subduction of hydrated lithosphere, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **186**, 125-141.
- Gorbatov, A., Suarez, G., Kostoglodov, V., Gordeev, E. (1994) A double-planed seismic zone in Kamchatka from local and teleseismic data, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 1675-1678.
- Gutenberg, B., Richter, C.F. (1954) *Seismicity of the Earth and related phenomena*, Princeton University Press, Princeton (N.J.), pp 310.
- Green, H.W., Burnley, P.C. (1989) A new self-organizing, mechanism for deep-focus earthquakes, *Nature*, **341**, 733-737.
- Green, H.W., Houston, H. (1995) The mechanics of deep earthquakes, *Annu. Rev. Earth Planet.*, 169-213.
- Groberty, B. (2003) Polytypes and higher-order structures of antigorite: a TEM study, *Am. Mineral.*, **88**, 27-36.
- Guillot, S., Hattori, K.H., de Sigoyer, J. (2000) Mantle wedge serpentinisation and exhumation of eclogites insights from eastern Ladakh, northwest Himalaya, *Geology*, **28**, 199-202.
- Hammersley, A.P., Svensson, S.O., Hanfland, M., Fitch, A.N., Häusermann, D. (1996) Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan, *High P. Res.*, **14**, 235-248.

- Hacker, B.R. (1997) Diagenesis and fault valve seismicity of crustal faults, *J. Geophys. Res.*, **102**, 24,459-24,467.
- Hacker, B.R., Abers, G.A., Peacock, S.M. (2003) Subduction factory 1. Theoretical mineralogy, densities, seismic wave speeds, and H<sub>2</sub>O contents, *J. Geophys. Res.*, **108**, 2029 doi:10.129/2001JB001127.
- Hacker, B.R., Peacock, S.M., Abers, G.A., Holloway, S.D. (2003) Subduction factory 2. Are intermediate-depth earthquakes in subducting slabs linked to metamorphic dehydration reactions?, *J. Geophys. Res.*, **108**, doi:10.1029/2001JB001129.
- Hasegawa, A., Umino, N., Takagi, A. (1978) Double-planed deep seismic zone and upper-mantle structure in the northeastern Japan arc, *Geophys. J. R. Astron. Soc.*, **54**, 281-296.
- Hasegawa, A., Horiuchi, S., Umino, N. (1994) Seismic structure of the northeastern Japan convergent plate margin: A synthesis, *J. Geophys. Res.*, **99**, 22295-22311.
- Hattori, K.H., Guillot, S. (2003) Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge, *Geology*, **31**, 525-528.
- Holland, T.J.B., Powell, R. (1990) An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-C-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, *J. Metam. Geol.*, **8**, 89-124.
- Kawakatsu, H. (1986) Downdip tensional earthquakes beneath the Tonga arc: A double-seismic zone?, *J. Geophys. Res.*, **91**, 6432-6440.
- Isacks, B., Molnar, P. (1971) Distribution of stresses in the descending lithosphere from a global survey of focal mechanism solutions of mantle earthquakes, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **9**, 103-174.
- Jung, H., Green II, H.W., Dobrzhinetskaya, L. (2004) Intermediate-depth earthquakes by dehydration embrittlement with negative volume change, *Nature*, **428**, 546-549.
- Kao, H., Liu, L.G. (1995) A hypothesis for the seismogenesis of a double seismic zone, *Geophys. J. Int.*, **123**, 71-84.
- Kincaid, C., Sacks, I.S. (1997) Thermal and dynamical evolution of the upper mantle in subduction zones, *J. Geophys. Res.*, **102**, 12295-12315.
- Kirby, S.H. (1987) Localized polymorphic phase transformations in high-pressure faults and applications to the physical mechanism of deep earthquakes, *J. Geophys. Res.*, **92**, 13789-13800.
- Kirby, S.H., Engdahl, E.R., Denlinger, R. (1996) Intermediate-depth intraslab earthquakes and arc volcanism as physical expressions of crustal and uppermost mantle metamorphism in subducting slabs, in Bebout, G.E., Scholl, D.W., Kirby, S.H., Platt, J.P. (Eds.), *Subduction: Top to Bottom*, AGU Monograph, **96**, Washington D.C., 195-214.
- Kitahara, S., Takenouchi, S., Kennedy, G.C. (1966) Phase relations in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at high temperatures and pressures, *Am. J. Sci.*, **264**, 223-233.
- Kubo, T., Ohtani, E., Kondo, T., Kato, T., Kikegawa, T., Nagase, T. (2002) An in situ X ray diffraction study of kinetics of the post-garnet transformation, *J. Conf. Abstracts 7 EMPG IX*, 61.

- Lasaga, A.C. (1988) *Kinetic theory in the Earth sciences*, Princeton University Press, Princeton.
- Le Godec, Y. (1999) Etude du nitrure de bore sous hautes pression et température, PhD thesis, Paris VII University.
- Miller, A.K., Guggenheim, S., Koster van Gross, A.F. (1991) The incorporation of 'water' in a high-pressure 2 layer silicate: a high-pressure differential thermal analysis of the 10Å phase, *Am. Mineral.*, **76**, 106-112.
- Miller, S.A., van der Zee, W., Olgaard, D.L., Connolly, J.A.D. (2003) A fluid-pressure feedback model of dehydration reactions: experiments, modelling, and application to subduction zones, *Tectonophys.*, **370**, 241-251.
- Nishiyama, T. (1989) Kinetics of hydrofracturing and metamorphic veining, *Geology*, **17**, 1068-1072.
- Omori, S., Komabayashi, T., Maruyama, S. (2004) Dehydration and earthquakes in the subducting slab: empirical link in intermediate and deep seismic zones, *Phys. Earth Planet. Int.*, **146**, 297-311.
- Peacock, S.M. (2001) Are the lower planes of double seismic zones caused by serpentine dehydration in subducting oceanic mantle?, *Geology*, **29**, 299-302.
- Perrillat, J.P., Daniel, I., Lardeaux, J.M., Cardon, H. (2003) Kinetics of the coesite-quartz transition: Application to the exhumation of ultrahigh-pressure rocks, *J. Petrol.*, **44**, 773-788.
- Pistorius, C.W. (1963) Some phase relations in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O to high pressures and temperatures, *N. Jahrb. Mineral. Monatshefte*, **11**, 283-293.
- Raleigh, C.B., Paterson, M.S. (1965) Experimental deformation of serpentinite and its tectonic implications, *J. Geophys. Res.*, **70**, 3965-3985.
- Rosasco, G.J., Blaha, J.J. (1990) Raman microprobe spectra and vibration mode assignments of talc, *App. Spectro.*, **34**, 140-144.
- Rubie, D.C., Tsuchida, Y., Yagi, T., Utsumi, W., Kikegawa, T., Shimomura, O., Brearley, A.J. (1990) An in situ X ray diffraction study of the kinetics of the N<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> olivine-spinel transformation, *J. Geophys. Res.*, **95**, 15,829-15,844.
- Scambelluri, M., Muentener, O., Hermann, J., Piccardo, G.B., Trommsdorff, V. (1995) Subduction of water into the mantle: History of an alpine peridotite, *Geology*, **23**, 459-462.
- Scambelluri, M., Bottazzi, P., Trommsdorff, V., Vannucci, R., Hermann, J., Gomez-Pugnaire, M.T., Lopez-Sanchez Vizcaino, V. (2001) Incompatible element-rich fluids released by antigorite breakdown in deeply subducted mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **192**, 457-470.
- Scambelluri, M., Philippot, P. (2001) Deep fluids in subduction zones, *Lithos*, **55**, 213-227.
- Schmidt, M.W., Poli, S. (1998) Experimentally based water budget for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **163**, 361-379.
- Schwartz, S., Allemand, P., Guillot, S. (2001) Numerical model of the effect of serpentinites on the exhumation of eclogitic rocks: insights from the Monviso ophiolitic massif (western Alps), *Tectonophys.*, **342**, 193-206.

- Sclar, C.B., Carrison, L.C., Schwartz, C.M. (1965) High-pressure synthesis and stability of a new hydronium-bearing layer silicate in the system  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , *Trans. Am. Geophys. Union*, **46**, 184.
- Seno, T., Yamanaka, Y. (1996) Double seismic zones, compressional deep trench-outer rise events, and superplumes, in Bebout, G.E., Scholl, D.W., Kirby, S.H., Platt, J.P. (Eds.), *Subduction: Top to Bottom*, AGU Monograph, **96**, Washington D.C., 195-214.
- Seno, T., Zhao, D., Kobayashi, Y., Nakamura, M. (2001) Dehydration of serpentinized slab mantle: Seismic evidence from southwest Japan, *Earth Planets Space*, **53**, 861-871.
- Shim, S.H., Duffy, T.S., Kenichi, T. (2002) Equation of state of gold and its application to the phase boundaries near the 660 km depth in Earth's mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **203**, 729-739.
- Skelton, E.F., Quadri, S.B., Webb, A.W., Lee, C.W., Kirkland, J.P. (1983) Improved system for energy dispersive X-ray diffraction with synchrotron radiation, *Rev. Sci. Instrum.*, **54**, 403-409.
- Sleep, N.H. (1979) The double seismic zone in downgoing slabs and the viscosity of the mesosphere, *J. Geophys. Res.*, **84**, 4565-4571.
- Spry, A. (1969) *Metamorphic textures*, Pergamon, New York.
- Tenthorey, E., Cox, S.F. (2003) Reaction-enhanced permeability during serpentinite dehydration, *Geology*, **31**, 921-924.
- Tibi, R., Bock, G., Estabrook, C. H. (2002) Seismic body wave constraint on mechanisms of intermediate-depth earthquakes, *J. Geophys. Res.*, **107**, doi:10.1029/2001JB000361.
- Trommsdorff, V., Lopez-Sanchez Vizcaino V., Gomez-Pugnaire M.T., Müntener, O. (1998) high pressure breakdown of antigorite to spinifex-textured olivine and orthopyroxene, SE Spain, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **132**, 139-148.
- Uehara, S., Kamata, K. (1994) Antigorite with a large supercell from Saganoseki, Oita prefecture, Japan, *Can. Mineral.*, **32**, 93-103.
- Ulmer, P., Trommsdorff, V. (1995) Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism, *Science*, **268**, 858-861.
- Ulmer, P., Trommsdorff, V. (1999) Phase relations of hydrous mantle subducting to 300 km, in: Y. Fei, C.M. Bertka, B.O. Mysen (Eds.), *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A Tribute to Francis R. Boyd*, Geochem. Soc. Spec. Publ. **6**, 259-281.
- Wang, J., Kalinichev, A.G., Kirkpatrick, R.J. (2004) Molecular modeling of the 10-Å phase at subduction zone conditions, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **222**, 517-527.
- Whittaker, E.J.W., Zussmann, J. (1956) The characterization of serpentine minerals by X-ray diffraction, *Mineral. Mag.*, **31**, 107-126.
- Wunder, B., Schreyer, W. (1992) Metastability of the 10Å phase in the system  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (MSH). What about hydrous MSH phases in subduction zones?, *J. Petrol.*, **33**, 877-889.
- Wunder, B., Schreyer, W. (1997) Antigorite: High-pressure stability in the system  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (MSH), *Lithos*, **41**, 213-227.

- Yamamoto, K., Akimoto, S.I. (1977) The system  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  at high pressures and temperatures – stability field for hydroxyl-chondrodite, hydroxyl-clinohumite and the 10Å phase, *Am. J. Sci.*, **277**, 288-312.
- Yamasaki, T., Seno, T. (2003) Double seismic zone and dehydration embrittlement of the subducting slab, *J. Geophys. Res.*, **108** B4 2212, doi:10.1029/2002JB001918.
- Zhao, D., Hasegawa, A., Horiuchi, S. (1992) Tomographic images of P and S wave velocity structure beneath northwestern Japan, *J. Geophys. Res.*, **97**, 19909-19928.
- Zhao, D. (2001) Seismological structure of subduction zones and its implications for arc magmatism and dynamics, *Phys. Earth Planet. Int.*, **127**, 197-214.



# Chapitre 6

## Pétrologie de la croûte océanique aux conditions du sommet du manteau inférieur

### Sommaire

---

- 6.1 Devenir des plaques lithosphériques dans le manteau profond
    - 6.1.1 Les contraintes géophysiques, géochimiques et géodynamiques
    - 6.1.2 Les apports de la pétrologie
    - 6.1.3 Pétrologie et densité des MORB dans le manteau inférieur
  - 6.2 Phase transformations of subducted basaltic crust in the uproots lower mantle
    - 6.2.1 Introduction
    - 6.2.2 Experimental details
    - 6.2.3 Results and discussion
  - 6.3 Conclusion
-





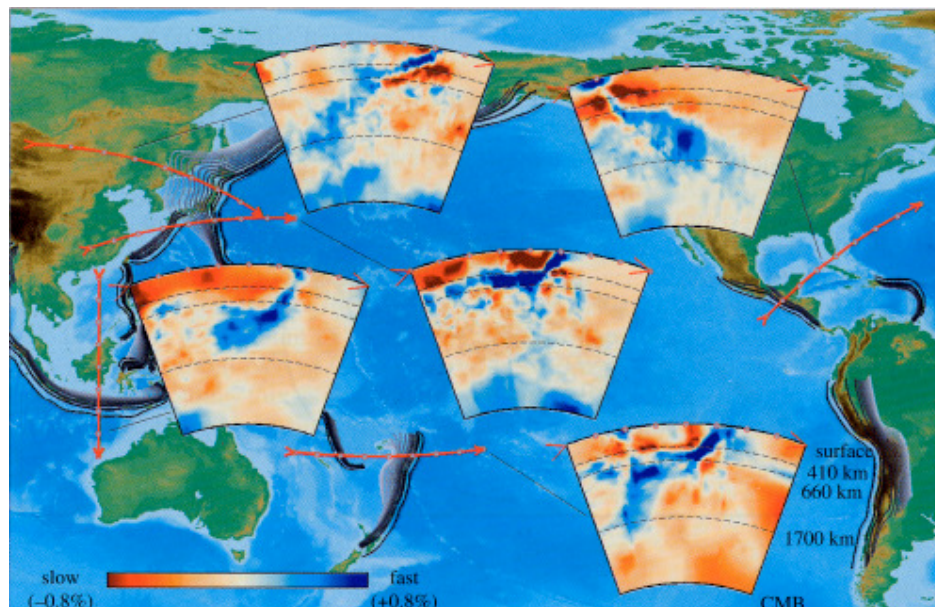
## 6.1 Devenir des plaques lithosphériques dans le manteau profond

Le devenir des plaques en subduction est une question centrale qui conditionne la nature de la convection mantellique, et par là l'évolution chimique, dynamique et thermique de la planète. De nombreuses études géophysiques, géochimiques et géodynamiques se sont attachées à déterminer jusqu'où descendent les plaques. Traversent-elles la discontinuité des 670 km, pénétrant ainsi dans le manteau inférieur? Et dans ce cas de figure, poursuivent-elles leur plongement jusqu'à l'interface noyau-manteau, constituant ainsi un réservoir profond?

### 6.1.1 Les contraintes géophysiques, géochimiques et géodynamiques

L'interruption de la sismicité profonde à ~700 km de profondeur a longtemps été un argument contre la pénétration des plaques dans le manteau profond. Depuis les années 80, cependant, l'imagerie sismique a révélé des échanges de matière massifs entre le manteau supérieur et le manteau inférieur. Dès 1984, Creager & Jordan expliquent les anomalies de temps de trajet et de formes d'ondes sismiques sous les marges convergentes d'Amérique et de l'ouest Pacifique, par la présence de plaques subductées dans le manteau inférieur. Ces premières preuves de la pénétration des plaques au travers de la discontinuité des 670 km ont depuis été confirmées par la tomographie sismique. Wen & Anderson (1995) ont montré l'existence d'une bonne corrélation à l'échelle globale entre les zones de subduction actuelles et fossiles et les anomalies tomographiques rapides (localisation, amplitude) situées entre 800 et 1100 km de profondeur. Cette signature sismique rapide des plaques s'explique par le fait qu'elles sont plus froides et/ou plus denses que le manteau environnant. A l'échelle régionale, la tomographie haute résolution a permis de cartographier les plaques dans le manteau profond de la majorité des zones de subduction péri-Pacifique (Figure 6.1) et de la suture Thétysienne (*e.g.* van der Hilst *et al.*, 1997; Grand *et al.*, 1997). Toutefois, cela ne signifie pas que l'ensemble des plaques pénètre dans le manteau inférieur sans difficultés, ni qu'elles atteignent toutes la frontière noyau-manteau. Au niveau des Philippines ou des Tonga par

exemple, la plaque semble se plisser et s'aplatir au niveau de la zone de transition (Figure 6.1). Alors que la plaque Farallon a été repérée de façon très claire jusqu'à la couche D" (van der Hilst, 1997); dans de nombreux cas la signature sismique de la plaque disparaît au delà de  $1700 \pm 200$  km. Seules quelques structures rapides isolées semblent atteindre la zone D" (Grand *et al.*, 1997; van der Hilst & Karason, 1999). Par ailleurs, les sismologues ont identifié à la base du manteau inférieur une zone sismique très hétérogène, caractérisée par de nombreuses diffractions (Weber, 1994), une anisotropie (Vinnik *et al.*, 1998), et des contrastes de vitesses d'ondes sismiques (Garnero & Helmberger, 1995). Ces observations ne sont pas explicables par des effets uniquement thermiques et impliquent des hétérogénéités compositionnelles. Cette zone pourrait correspondre à un "cimetière" de plaques (*e.g.* Christensen & Hofmann, 1994). Les études gravimétriques sont elles aussi en faveur d'une pénétration des plaques dans le manteau inférieur. Les anomalies du géoïde sont en effet en bon accord avec les hétérogénéités de masses liées à la subduction actuelle et passée de plaques dans le manteau profond (*e.g.* Ricard *et al.*, 1993). Ainsi, l'ensemble des données géophysiques favorise très nettement un manteau convectant à l'échelle globale.



**Figure 6.1** - Images tomographiques (ondes P) de divers zones de subduction péri-Pacifique (d'après Albarède & van der Hilst, 2002 et Karason & van der Hilst, 2000).

*Le devenir des plaques océaniques en subduction apparaît plus complexe que celui prédit par les modèles de convection globale ou à deux couches.*

Un modèle de convection à une seule couche au sein d'un manteau homogène ne permet cependant pas de satisfaire les contraintes géochimiques. Celles-ci requièrent la présence de réservoirs profonds de composition chimique et isotopique distinctes du reste du manteau (pour une revue, voir Hofmann, 1997). Plusieurs arguments suggèrent cette zonation chimique du manteau:

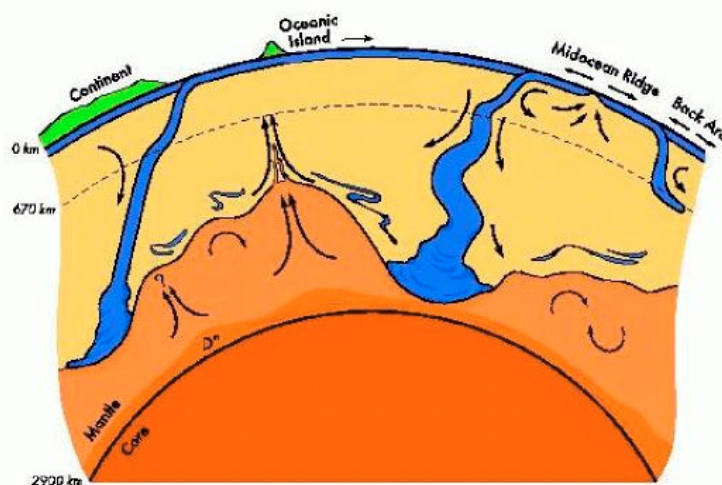
- A partir des différences de composition isotopiques et en éléments traces entre les basaltes des rides médio-océaniques (MORB) et les basaltes des points chauds (OIB), la source des MORBs a été reliée au manteau superficiel appauvri en éléments incompatibles, et celle des OIBs au manteau profond moins appauvri, voir enrichi (*e.g.* Hart & Zindler, 1986). Alors que les MORBs sont très homogènes, la grande variabilité des OIBs refléterait l'hétérogénéité du manteau profond.
- La valeur élevée du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de certains OIBs (Hawaï, Islande) serait la manifestation d'un réservoir primitif non dégazé (*e.g.* Allègre *et al.*, 1996). D'une manière plus générale, la systématique des gaz rares indique la coexistence de réservoirs avec des degrés de dégazage variés.
- Le déficit en éléments réfractaires lithophiles de la croûte et du manteau superficiel par rapport à une composition chondritique implique la présence d'un réservoir enrichi, non échantillonné par les basaltes océaniques (*e.g.* McDonough & Sun, 1995).
- L'existence d'un réservoir de "chaleur", enrichi en éléments radioactifs par rapport au manteau superficiel, permet de réconcilier le flux de chaleur en surface et la production de chaleur du manteau par désintégration du Th, K, U (*e.g.* Kellogg *et al.*, 1999)

D'autre part, les techniques géochimiques récentes ont permis de distinguer dans la source des basaltes hawaïens la contribution des différents niveaux d'une lithosphère océanique subductée. La mesure des rapports isotopiques de l'osmium  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  (Lassiter & Hauri, 1998) et du  $\delta^{18}\text{O}$  (Eiler *et al.*, 1996) des basaltes a permis d'isoler une participation de basaltes océaniques altérés par hydrothermalisme; les anomalies en éléments majeurs (Hauri, 1996) ainsi que les isotopes de Hf (Blichert-Toft *et al.*, 1999) ont révélé une contribution des sédiments pélagiques; enfin la composition en éléments majeurs et traces d'inclusions vitreuses dans les olivines de Mauna Loa signe la présence de gabbros (Sobolev *et al.*, 2000) dans la source des OIBs hawaïens. Des traces de ce recyclage de matériel lithosphérique ont aussi été repérées dans la source des basaltes islandais (Chauvel & Hemond, 2000).

Ainsi, la géochimie nous décrit un manteau composé de plusieurs réservoirs: (i) la région source des MORBs, appauvrie; (ii) une région qui par rapport à la précédente est

enrichie en éléments incompatibles; enfin (iii) des volumes plus réduits contenant des fragments de lithosphères subductées.

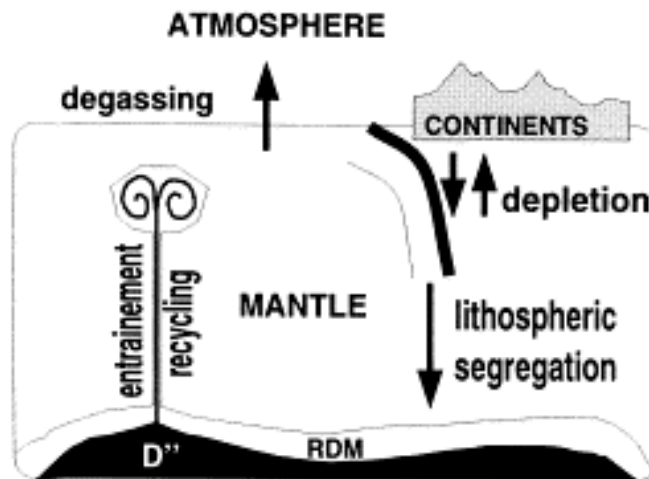
Les géodynamiciens s'attachent à trouver des scénarios conciliant une convection à l'échelle globale et la persistance de réservoirs profonds. Comment une convection globale peut-elle préserver des zones primitives aux côtés de zones bien mélangées et recyclées? Des études de convection numérique (Kellogg *et al.*, 1999) ont montré qu'une couche dense (+4%) et d'épaisseur 0-1000 km à la base du manteau serait dynamiquement stable (Figure 6.2). Si cette couche est constituée de manteau primitif, elle expliquerait les signatures géochimiques différentes des MORBs et des OIBs. Les travaux analogiques de Davaille (1999) conduisent à des résultats voisins, indiquant qu'un contraste de densité de 1 % permet de créer un régime convectif transitoire dit de dômes, au cours duquel la topographie d'un réservoir profond forme des dômes qui oscillent verticalement dans le manteau, et à la surface desquels naissent de fins panaches ascendants.



**Figure 6.2** - Modèle géodynamique du manteau terrestre (Kellogg *et al.*, 1999) illustrant la présence d'une couche dense dans le manteau inférieur.

La limite supérieure de cette couche s'étend de ~ 1600 km à la limite noyau-manteau lorsqu'elle est défléchée par une plaque océanique plongeante. La circulation au sein de cette couche est contrôlée par le chauffage interne et le flux de chaleur au travers de la limite noyau-manteau. Une couche limite thermique se développe dans la partie supérieure, donnant naissance localement à des plumes. Ces plumes entraînent du matériel primordial et des matériaux lithosphériques recyclés.

Ce réservoir profond pourrait aussi dériver de la tectonique des plaques et ainsi être compatible avec une convection globale. Christensen & Hofmann (1994) et Coltice & Ricard (1999) proposent un modèle de ségrégation des lithosphères océaniques à la base du manteau inférieur. La partie crustale des plaques subductées se détacherait de la partie harzburgitique pour alimenter la zone D'', tandis que la fraction harzburgitique resterait au dessus (Figure 6.3). Ce type de modèle permet de rendre compte des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  élevés de certains OIBs sans faire intervenir un manteau inférieur primitif. Les points chauds, s'ils prennent leur source à l'interface noyau-manteau, échantillonnent en proportions variables des contributions de la zone D'' et du manteau résiduel sus-jacent, et présentent un rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  d'autant plus élevé que la fraction crustale (enrichie en U et Th et pères de  $^4\text{He}$ ) échantillonnée est faible. Ainsi les sources HIMU contiendraient une grande fraction de croûte océanique, tandis que les basaltes hawaïiens proviendraient majoritairement du résidu harzburgitique. Ces modèles de ségrégation reposent cependant sur l'hypothèse forte que les plaques lithosphériques subductées sont constamment plus denses que le manteau environnant, qu'elles peuvent descendre jusqu'à la base du manteau inférieur, et pénétrer dans la zone D'' où elles stagnent.



**Figure 6.3** - Modèle géochimique du manteau terrestre d'après Coltice & Ricard (1999).

*Les plaques lithosphériques subductées descendent jusqu'à la base du manteau inférieur. La partie crustale des plaques se détache de la partie harzburgitique pour alimenter la zone D'', tandis que la fraction harzburgitique reste au dessus (RDM). Les plumes prennent leur source à l'interface noyau-manteau, et échantillonnent en proportions variables la zone D'' et le manteau sus-jacent.*

### 6.1.2 Les apports de la pétrologie

Le plongement d'une plaque lithosphérique en subduction est conditionné par son excès de densité vis à vis du manteau environnant. La flottabilité de la plaque par rapport au manteau varie en fonction des contrastes de température, "effet thermique"; et/ou des différences d'assemblages minéralogiques, "effet chimique". De nombreux travaux de pétrologie expérimentale se sont attachés à déterminer la densité des différentes sections de la lithosphère (manteau harzburgitique, croûte de composition basaltique et couverture sédimentaire, Tableau 6.1) en étudiant leurs transformations de phase en fonction des conditions P-T (pour une revue détaillée, voir Poli & Schmidt, 2002). Les principaux résultats de ces études sont présentés ci-dessous.

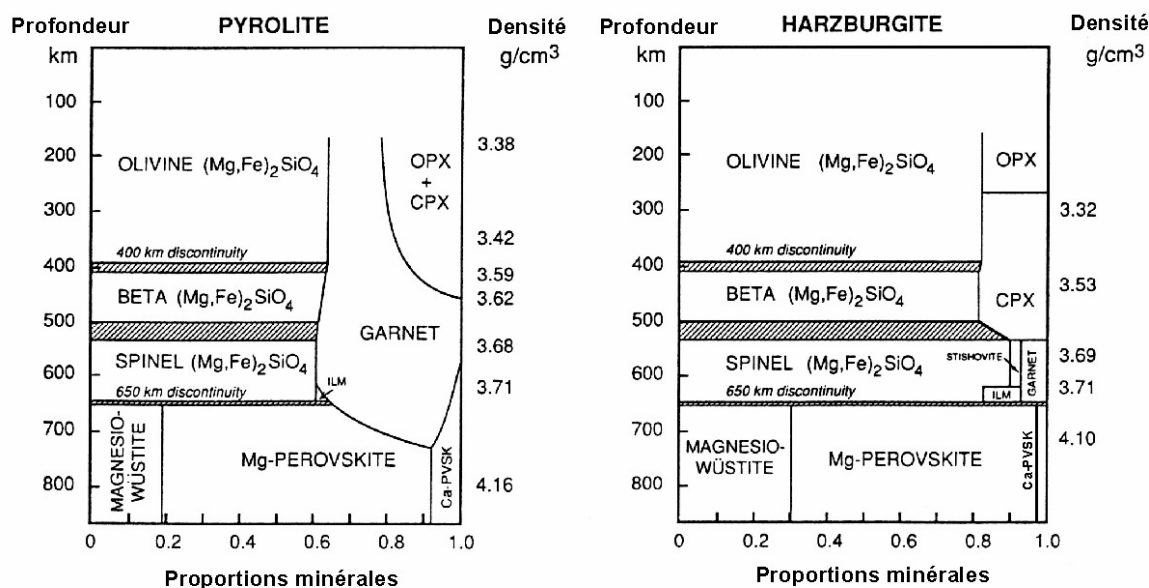
	Pyrolite	Harzburgite	MORB	Gabbro	Sédiments argileux	Sédiments siliceux
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45,0	43,64	50,5	48,93	60,50	70,80
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,17	0,01	1,62	0,28	0,92	0,72
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,4	0,65	15,3	18,70	19,50	14,73
<b>MgO</b>	38,8	46,36	7,6	10,19	1,50	1,51
<b>FeO</b>	7,6	7,83	10,4	5,09	8,17	6,38
<b>CaO</b>	3,4	0,50	11,3	16,00	4,18	2,71
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,4	0,01	2,7	0,80	1,67	1,04
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,03	-	0,1	0,02	3,56	2,10

D'après : pyrolite (Green *et al.*, 1979), MORB (Hofmann, 1988), gabbro (MacLeod & Yaouancq, 2000), harzburgite (Irifune & Ringwood, 1987), sédiments argileux et siliceux (Irifune & Ringwood, 1994).

**Tableau 6.1** - Composition chimique moyenne (en poids %) de la pyrolite et des différentes lithologies d'une lithosphère océanique.

#### – Pétrologie du manteau lithosphérique en subduction

La fusion partielle aux dorsales conduit à la formation d'un manteau lithosphérique appauvri, composé de harzburgites à son sommet et de lherzolites à sa base. Comparé à un manteau pyrolitique, la harzburgite est appauvrie en éléments incompatibles Al, Ca, Fe et enrichie en Mg. Les transformations minéralogiques de la harzburgite de 200 à 800 km de profondeur, selon le géotherme de Brown & Shankland (1981), sont présentées Figure 6.4, et comparées à la minéralogie du manteau pyrolitique. A plus grande profondeur, ces deux lithologies présentent un assemblage de magnésiowüstite + Mg-pérovskite + Ca-pérovskite stable jusqu'à la base du manteau inférieur (Irifune, 1994; Kesson *et al.*, 1998; O'Neill & Jeanloz, 1990).



**Figure 6.4** - Pétrologie de la pyrolite et de la harzburgite dans le manteau supérieur (d'après Ringwood, 1991).

Les proportions minérales sont indiquées en % pds. La densité des assemblages minéralogiques en fonction de la profondeur est reportée à droite de chaque diagramme en  $\text{g/cm}^3$ .

A l'équilibre thermique, la harzburgite est toujours légèrement moins dense ( $-0.05$  à  $-0.1 \text{ g/cm}^3$ ) que le manteau pyrolitique (Irifune & Ringwood, 1987); excepté entre 650 et 700 km de profondeur, la formation de pérovskites s'opérant à des pressions légèrement inférieures dans la harzburgite. Toutefois, la lithosphère étant plus froide, ce déficit de densité est contrebalancé par "l'effet thermique". D'autre part, la pente de Clapeyron de la transition olivine  $\rightarrow$  wadsleyite est positive. Cette transition se produit donc à plus faible profondeur dans le manteau lithosphérique, plus froid que le manteau environnant. Ceci occasionne une flottabilité négative de la partie harzburgitique au niveau de la discontinuité des 410 km. De la même manière, la pente de Clapeyron négative de la réaction ringwoodite  $\rightarrow$  pérovskite conduit à son approfondissement de quelques dizaines de kilomètre au niveau de la plaque, créant une flottabilité positive en dessous de la discontinuité des 670 km. Cette flottabilité positive, qui s'oppose au plongement de la plaque, peut être renforcée par la persistance de ringwoodite métastable (Kubo *et al.*, 2002). Les forces résultantes de ces contrastes de flottabilité dépendent largement de l'état thermique de la plaque, et donc de son âge, de l'angle et des vitesses de subduction.



### – Pétrologie de la croûte océanique en subduction

La croûte océanique est constituée de deux entités pétrologiques: les MORBs et les gabbros; toutes deux enrichies en Si, Al, Ca, Na par rapport à la pyrolite. Les gabbros sont légèrement plus basiques, et ont rapport Mg/Fe plus élevé que les MORBs (Tableau 6.1). On considère cependant que les mêmes transformations minéralogiques s'y opèrent lors de la subduction.

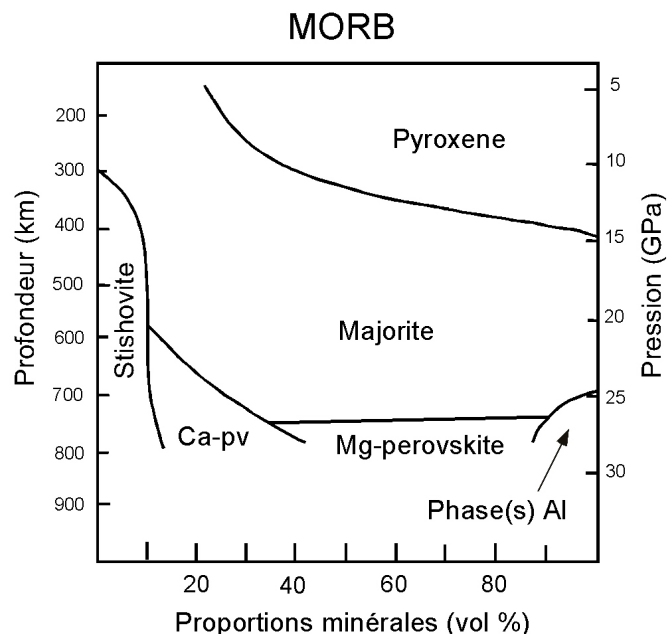
La croûte océanique recristallise d'abord sous forme d'éclogites, assemblage de pyroxènes et grenats, puis se transforme progressivement, entre 250 et 450 km de profondeur, en grenatite, assemblage de grenat majoritaire et stishovite (e.g. Sekine *et al.*, 1986; Irifune & Ringwood, 1993). La déstabilisation de la majorite débute à partir de 550 km avec l'exsolution de Ca-pérovskite, et se poursuit avec l'apparition d'une ou plusieurs phases alumineuses au delà de 680 km. Suivant les études expérimentales, la transition majorite-pérovskite s'opère entre 700 km (Hirose *et al.*, 1999) et 780 km (Irifune & Ringwood, 1993). Ces relations de phases sont résumées dans la Figure 6.5.

Dans le manteau supérieur, la croûte basaltique *s.l.* métamorphisée est constamment plus dense que le manteau lithosphérique et la pyrolite, à la fois par effet chimique et thermique. La transformation post-grenat dans la croûte s'effectue à plus grande profondeur (700-780 km) que la transformation post-spinelle dans le manteau (670 km). Ceci conduit à une flottabilité positive de la croûte entre 670 et 700-780 km (+ 0.1 g/cm<sup>3</sup> à l'équilibre thermique). Sur cette base, des modèles de stagnation de la plaque et de ségrégation de la croûte au niveau de la zone de transition ont été proposés (e.g. Anderson, 1980; Ringwood & Irifune, 1988). Cependant, une fois la transformation post-grenat effectuée, les matériaux basaltiques *s.l.* deviennent de nouveau plus denses que le manteau environnant (Kesson *et al.*, 1994; Hirose *et al.*, 1999; Ono *et al.*, 2001).

Les assemblages minéralogiques pour des profondeurs supérieures à 800 km sont beaucoup moins bien connus, compte tenu des techniques expérimentales à mettre en œuvre pour leur étude. Les connaissances actuelles sur la pétrologie et la densité des MORBs dans le manteau inférieur sont détaillées ci-dessous.

### – Pétrologie des sédiments en subduction

La couverture de la croûte océanique est constituée de sédiments pélagiques et terrigènes ; à cela peuvent s'ajouter des lambeaux de croûte continentale arrachés à la marge par érosion tectonique (von Huene & Scholl, 1991). Ces lithologies sont très riches en Si, Al



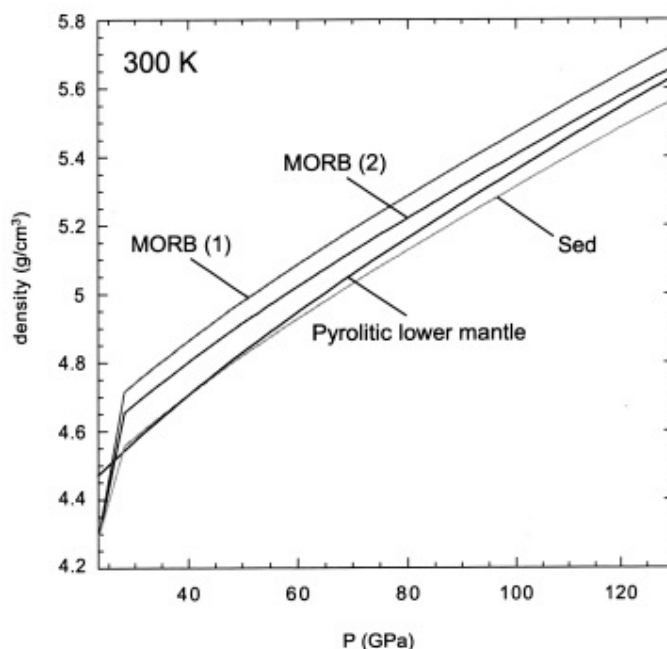
**Figure 6.5** - Pétrologie des MORB dans le manteau supérieur (d'après Schmidt & Poli, 2002).

et en alcalins (Tableau 6.1). Leur volume est au premier ordre négligeable devant celui de la croûte et du manteau lithosphérique. De fait, la minéralogie et la densité de ces lithologies au delà de 150 km de profondeur ont été très peu étudiées. Irifune & Ringwood (1994) rapportent la formation de différentes phases alumineuses aux conditions du manteau supérieur : disthène ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), hollandite ( $[\text{Na},\text{K}]\text{AlSi}_5\text{O}_8$ ), CAS phase ( $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ) ; en coexistence avec majorite et stishovite. Ces travaux de reconnaissance montrent aussi que la densité des sédiments est plus faible que celles de la croûte et du manteau ( $-0,1$  à  $-0,4 \text{ g/cm}^3$  à l'équilibre thermique) jusqu'à 200 km de profondeur. Au-delà, du fait de la formation de stishovite et hollandite, le contraste de densité s'inverse et les sédiments sont plus denses ( $+0,2$  à  $+0,4 \text{ g/cm}^3$ ), jusqu'à 600 km au moins.

### 6.1.3 Pétrologie et densité des MORB dans le manteau inférieur

Les assemblages minéralogiques d'éclogites et de grenatites sont bien documentés expérimentalement, et ont été observés dans des échantillons naturels : xenolithes profonds (e.g. Collerson *et al.*, 2000 ; Haggerty & Sautter, 1990), inclusions dans les diamants (e.g. Gillet *et al.*, 2002). A l'inverse, la minéralogie des MORB dans le manteau inférieur est beaucoup moins bien connue. Les assemblages post-grenatite ont été étudiés en presse multi-

enclumes (Irifune & Ringwood, 1993 ; Hirose *et al.*, 1999 ; Ono *et al.*, 2001 ; Hirose & Fei, 2002) jusqu'à 37 GPa, et en cellule à enclumes de diamants (Kesson *et al.*, 1994 ; Funamori *et al.*, 2000) jusqu'à ~100 GPa. Si ces travaux expérimentaux s'accordent sur la présence de Mg-pérovskite riche en Fe, Al, Ca-pérovskite et stishovite; la nature et le nombre des phases alumineuses présentes restent ambigus. De nombreuses phases hôtes de l'Al aux conditions du manteau inférieur ont été proposées :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  corindon (Serghiou *et al.*, 1998),  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  avec la structure  $\text{V}_3\text{O}_5$  (Ahmed Zaïd & Madon, 1991),  $(\text{Ca,Mg,Fe})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  avec la structure hollandite (Ahmed Zaïd & Madon, 1995),  $(\text{Na,Ca,Mg,Fe})_1(\text{Al,Si,Fe,Mg})_2\text{O}_4$  de structure calcium ferrite (Kesson *et al.*, 1994), la phase NAL  $(\text{K,Na,Ca})_1(\text{Mg,Fe})_2(\text{Si,Al,Fe})_6\text{O}_{12}$  (New ALuminous phase, Miyajima *et al.*, 1999), et la phase CAS  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  (Gautron *et al.*, 1997). Seules la calcium ferrite et les phases NAL et CAS ont à ce jour été observées expérimentalement dans des compositions de MORB. De plus, ces phases présentant des solutions solides complexes, leur champ de stabilité (pression-température-composition) n'est pas encore connu dans le détail. De même, les relations entre la chimie globale, en particulier le contenu en alcalins, et l'apparition d'une phase alumineuse particulière ne sont pas encore établies.



**Figure 6.6** - Profils de densité à 300 K calculés pour des compositions basaltiques (MORB1, MORB2), sédimentaire (Sed), et pyrolitique, dans le manteau inférieur (Guignot & Andrault, 2004).

Les MORBs apparaissent constamment plus denses que le manteau pyrolitique. La différence entre les profils MORB1 et MORB2 est liée à la variabilité chimique des MORBs.

Les estimations actuelles de la densité des MORBs dans le manteau inférieur (*e.g.* Guignot & Andrault, 2004) considèrent l'assemblage Mg-(Fe-Al) pérovskite + Ca-pérovskite + stishovite + Al-phase(s) stable jusqu'à 2900 km. Les proportions minérales sont jugées constantes, et sont calculées par bilan de masse à l'aide de la composition chimique de chacune des phases. Pour déterminer la densité de l'assemblage, le volume de chaque phase minérale aux conditions de pression du manteau inférieur est calculé à l'aide de son équation d'état. Ces estimations montrent que le profil de densité du MORB de 900 à 2900 km de profondeur, est constamment plus dense, de l'ordre de 0,4 à 4%, que celui du manteau pyrolitique (Figure 6.6). Toutefois, ces profils de densité ne peuvent être calculés qu'à 300 K, les paramètres de dilatation thermique des minéraux sous ces pressions n'étant pas suffisamment connus. De plus, ces résultats pourraient être affectés par des changements de l'assemblage minéralogique (nombre, nature et proportions des phases) dans le manteau inférieur.

Nous avons donc entrepris une étude de pétrologie expérimentale afin de préciser le diagramme de phase des MORBs dans le manteau inférieur. Des échantillons naturels de verres de MORB ont été portés à haute-pression et haute-température à l'aide d'une cellule à enclumes de diamant couplée à un système de chauffage laser (Chapitre 2). Les assemblages minéralogiques ont été caractérisés par diffraction de rayons X *in situ*, afin de déterminer la nature des phases synthétisées, leurs volumes de maille, et leurs abondances respectives (Chapitre 3). Ces données permettent d'estimer la densité de l'assemblage à haute-pression et haute-température. Ces travaux ont été réalisés en collaboration très étroite avec Angèle Ricolleau et Guillaume Fiquet (LMCP, Université Paris VI). Les transformations de phases observées jusqu'à 1400 km de profondeur sont exposées ci-dessous. La nature et les relations entre phases alumineuses sont discutées en détail, ainsi que leur influence sur le profil de densité de la croûte océanique.

## 6.2 Phase transformations of subducted basaltic crust in the upmost lower mantle

to be submitted to *Physics of the Earth and Planetary Interiors*

Jean-Philippe Perrillat<sup>a</sup>, Angèle Ricolleau<sup>b</sup>, Isabelle Daniel<sup>a</sup>, Guillaume Fiquet<sup>b</sup>, Mohamed Mezouar<sup>c</sup>, Nicolas Guignot<sup>c</sup> & Hervé Cardon<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Sciences de la Terre, UMR5570, CNRS-UCB Lyon1-ENS Lyon, Bat. Géode, 2 Rue Raphaël Dubois, F-69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, UMR7590, Université Paris VI, 140 Rue Lourmel, F-75015, France

<sup>c</sup> European Synchrotron Radiation Facility, BP220, F-38043 Grenoble, France

### Résumé

Le devenir des plaques lithosphériques en subduction dans le manteau inférieur est un problème géodynamique et géochimique important, puisqu'il contrôle la nature de la convection et la présence d'hétérogénéités chimiques dans le manteau. Alors que les relations de phase de la harzburgite sont assez bien connues, les données expérimentales sur la pétrologie des basaltes à de telles profondeurs sont beaucoup moins nombreuses. En particulier, différentes phases ont été proposées pour le stockage de l'aluminium et des éléments alcalins. Les relations de phases d'un basalte de ride médio-océanique (MORB) dans le manteau inférieur, entre 800 et 1400 km de profondeur, ont donc été étudiées en cellule à enclumes de diamant – chauffage laser par diffraction de rayons X *in situ* (DRX). Les phases cristallines synthétisées, leur volume de maille, et leurs proportions ont été déterminées par raffinement Rietveld des spectres DRX. Au sommet du manteau inférieur, la Mg-pérovskite est la phase la plus abondante, suivie par la Ca-pérovskite et la stishovite. Deux phases alumineuses sont présentes en moindres proportions, une phase de structure Ca-ferrite et la new aluminum-rich (NAL) phase. Cet assemblage est stable jusqu'à 1200 km, approximativement. A plus grande profondeur, la phase NAL disparaît. A 1300 km, l'assemblage est constitué de Mg-pérovskite, de Ca-pérovskite, de stishovite et de Ca-ferrite. La disparition de la phase NAL conduit à une augmentation de densité de 1%, facilitant le plongement de la croûte océanique dans la partie supérieure du manteau inférieur. Les réflecteurs sismiques détectés à ~ 1200 km de profondeur sous les zones de subduction du Pacifique pourraient être reliés à ce changement de pétrologie.

## Abstract

Phase relations in natural mid-oceanic ridge basalt (MORB) were investigated to depths of 700-1400 km in the lower mantle, using a laser-heated diamond-anvil cell and synchrotron X-ray diffraction (XRD). The crystalline phases, their unit-cell volumes and proportions were determined from Rietveld refinement of the *in situ* XRD spectra. At the top of the lower mantle, Mg-rich perovskite is the most abundant phase, followed by Ca-rich perovskite and stishovite. Two Al-rich phases occur in smaller amounts, the Ca-ferrite type and the new aluminum-rich phase. This assemblage is stable down to 1150 km, approximately. At greater depths, the new aluminum-rich phase disappears. At 1300 km, the assemblage consists of Mg-rich perovskite, Ca-rich perovskite, stishovite and Ca-ferrite phase. The disappearance of the new aluminum-rich phase triggers a 1% density rise, increasing the dragging effect of the oceanic crust in the uppermost lower mantle. This petrological change might be related to the seismic heterogeneities detected at ~1200 km depth beneath Pacific subduction zones.

**Keywords:** *high pressure; lower mantle; mid-oceanic ridge basalts; subduction; X-ray diffraction*

### 6.2.1 Introduction

Recent advances in seismological observations suggest that compositional heterogeneity in the deep mantle is ubiquitous, and is particularly strong beneath 2000-km depth (*e.g.* van der Hilst, 2004 and references therein). Subduction of ancient oceanic crust into the lower mantle could give rise to such chemical heterogeneity, as basaltic rocks are enriched in Fe, Al, Ca, Na relative to mantle, through partial melting at ridges. At lower mantle conditions, the mineralogy of a peridotite consists in three phases, namely (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> orthorhombic perovskite, CaSiO<sub>3</sub> cubic perovskite and (Mg,Fe)O magnesiowüstite (*e.g.* O'Neill & Jeanloz, 1990; Irifune, 1994). No Al-rich phase is expected, since the whole Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content (~3-4 wt%, *e.g.* Ringwood, 1991) can be accommodated in (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>-perovskite (Irifune, 1994; Kesson *et al.*, 1998; Wood, 2000; Nishiyama & Yagi, 2003). However, the higher Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content (~15 wt%, Hoffman, 1988) of MORB involves the appearance of separate aluminous phases at lower mantle conditions. Quite a few Al-rich phases have been identified either in MORB (Irifune & Ringwood, 1993; Kesson *et al.*, 1994; Hirose *et al.*, 1999; Wang & Takahashi, 1999; Funamori *et al.*, 2000; Ono *et al.*, 2001; Hirose & Fei, 2002) or in garnet compositions (Ahmed-Zaïd & Madon, 1995; Miyajima *et al.*, 1999;

Oguri *et al.*, 2000; Kubo & Akaogi, 2000). Some of them have also been recognized in meteorite samples (Gillet *et al.*, 1998; Beck *et al.*, 2004), or as inclusion in diamonds (Harris *et al.*, 1997; Collerson *et al.*, 2000). However, the stability field of these Al-phases with respect to (P,T) conditions and to the bulk rock chemistry, has not yet been clarified, due to their occurrence as complex solid solutions.

Here, we report the phase relations in a MORB composition at high pressure, 24-55 GPa, and high temperature, 1650-2700 K. They were obtained from synchrotron X-ray diffraction (XRD) measurements in a laser-heated diamond anvil cell (*e.g.* Fiquet & Andraut, 1999). From Rietveld refinements of the *in situ* XRD patterns, we determine at once the crystalline phases present in the mineralogical assemblage and their respective proportions, as a function of pressure and temperature. In view of the present phase diagram, we discuss the nature and relations of the lower mantle Al-phases in MORB composition, and their bearing on the density evolution of the oceanic crust.

### 6.2.2 Experimental details

#### – Starting material

The glassy rim of a pillow lava from the East-Pacific Rise was used as starting material. Its chemical composition was analysed by X-ray fluorescence (XRF) and electron microprobe (Table 6.2). Since the major element spectrum of MORBs is fairly uniform worldwide (Klein & Langmuir, 1987), the present glass is assumed to be representative of the basaltic oceanic crust bulk composition. Hence, it is closed in composition to the natural starting material used by Hirose *et al.* (1999) and Ono *et al.* (2001). However, compared with the synthetic material used by Irifune & Ringwood (1993), Kesson *et al.* (1994), and Funamori *et al.* (2000), MORB samples contain additional amounts of K<sub>2</sub>O, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. For the experiments, thin glassy platelets, 20 µm thick and 50-100 µm in diameter, were drilled from a petrological thin section.

#### – High pressure–high temperature experiments

The MORB samples were loaded in a membrane type diamond anvil cell (DAC) (Chervin *et al.*, 1995), mounted with 400 µm culet diamonds. We employed 150 µm thick rhenium gaskets, which were indented to 50 µm, and drilled with 150 µm holes. The sample was placed in the gasket hole in addition with a ruby chip for pressure estimate. The sample chamber was filled with neon pressurized at 150 MPa (Couzinet *et al.*, 2003), except for

samples JORBA and MOMO, which were loaded without pressure medium. Heating was achieved with two infrared Nd:YAG laser beams (40 W) focused into a 30  $\mu\text{m}$  hot spot on both sides of the sample (Benedetti & Loubeyre, 2004). This design reduces significantly the axial temperature gradient (Shim *et al.*, 2000). The intrinsic iron content of the MORB sample was high enough to absorb efficiently the Nd:YAG wavelength (Table 6.2). Temperature was controlled by adjusting the lasers power, by means of rotating polarizers. The stability of the DAC was ensured by water cooling the whole cell, while heating.

	<b>Electron microprobe</b>	<b>X-ray fluorescence</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	49.43 (0.097)	49.87
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15.47 (0.135)	14.95
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.34 (0.002)	1.41
<b>MgO</b>	8.45 (0.140)	7.92
<b>FeO</b>	8.79 (1.328)	-
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	10.43
<b>CaO</b>	12.23 (0.048)	12.04
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2.46 (0.011)	2.61
<b>MnO</b>	0.71 (0.146)	0.17
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.11 (0.001)	0.12
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	-	0.13
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.10 (0.001)	-
<b>L.O.I.</b>	-	-0.45
<b>Total</b>	99.09	99.65

**Table 6.2** - Chemical composition of the starting material (wt%).

The numbers in parentheses indicate one standard deviations of the multiple analyses. The total iron content was calculated as FeO for the electron microprobe measurements, and as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the X-ray fluorescence analysis. The low lost on ignition (L.O.I.) value evidences for a lack of hydrothermal alteration of the glass sample.

### – X-ray diffraction

Angle-dispersive X-ray diffraction measurements were carried out *in situ* at high pressure and high temperature, at the ID30 beamline of the ESRF (Grenoble, France). The incident monochromatic X-ray beam at 0.3738 Å was focused by a KB mirror, and filtered through a pinhole to achieve a 10  $\mu\text{m}$  in diameter spot on the sample. Diffracted X-rays were recorded for 180 to 300s with the MAR<sup>®</sup>345 imaging plate, over a 2 $\theta$  interval ranging from 2 to 18 degrees. The two dimensional images were integrated after spatial distortion corrections using Fit2D (Hammersley *et al.*, 1996). High pressure diffraction spectra were acquired both



at room temperature and high temperature from 1650 to 2700 K. Before each heating run we carefully aligned both laser beams to the centre of the X-ray position using a video monitoring system. Thanks to the smaller size of the X-rays ( $\varnothing=10\text{ }\mu\text{m}$ ) relative to the heating spot ( $\varnothing=30\text{ }\mu\text{m}$ ), the spectra were collected from an area with low temperature gradient. We typically heated the sample for 5 min or longer while collecting a single XRD spectrum. When possible, an additional spectrum was acquired after decompression, at ambient conditions, to characterize the quenched products.

The  $2\theta$  diffraction patterns were processed using the GSAS package (Larson & Von Dreele, 1994). Diffraction lines were first indexed to crystal structures in order to identify the product phases. Despite numerous peak overlapping, all diffraction lines could be successfully separated using the GSAS software. Furthermore, the high signal to noise ratio enabled to detect the less abundant phases. Finally, unit cell parameters, volume and proportion of each phase were refined using a Rietveld procedure (Rietveld, 1969). For this calculation, the chemical compositions of the present phases were assumed to be the same as reported in literature for similar phases synthesized in MORB composition (Hirose & Fei, 2002).

#### – P–T measurements

At ambient temperature, pressures were calculated from the calibrated shift of ruby fluorescence (Mao *et al.*, 1986), and from the equation of state of neon (Hemley *et al.*, 1989). The pressure measured from neon after heating was generally lower than that given by the ruby, owing to stress relaxation. We accounted for changes in pressure during heating (*i.e.* thermal pressure) by measuring the diffraction lines of stishovite grains crystallized in the sample, and used the PVT equation of state of Liu *et al.* (1999) for pressure calculation. The choice of stishovite as an internal pressure calibrant was validated by the good agreements between pressures derived at room temperature from stishovite and those determined with neon (within experimental error of 3%). The pressure generally increased by 3-15 GPa during heating, which stresses the importance of internal pressure measurements (Andrault *et al.*, 1998). The pressure uncertainty at elevated temperature is related to the error propagation on both temperature ( $\pm 150\text{ K}$ ) and stishovite unit cell volume ( $\pm 0.05\text{ }\text{\AA}^3$ ). The corresponding pressure error is thus  $\pm 5\%$ .

Temperature was continuously monitored during the acquisition of the XRD spectrum by spectroradiometry (*e.g.* Fiquet *et al.*, 1996). The thermal emission of the sample was collected from the front side of the cell with a reflective objective, and directed to a Acton

Research<sup>®</sup> spectrometer. A pinhole placed in front of the entrance slit of the spectrometer selects a circular area of 10  $\mu\text{m}$  diameter, at the centre of the heated spot. Temperature was determined by fitting the thermal spectrum deconvoluted from system response, to the Wien's approximation of the Planck's radiation function (Shen & Lazor, 1995). Assuming grey body radiation, both emissivity and temperature were fitted. Depending of the temperature, 5 to 15 thermal spectra could be recorded in order to evaluate temperature fluctuations during the XRD data collection. Considering the intrinsic precision of the spectroradiometric method, and the small fluctuations during heating, we assume the temperature uncertainty to be  $\pm 150$  K (Benedetti & Loubeyre, 2004).

### 6.2.3 Results and discussion

#### – Phases assemblages

Diffraction spectra from six samples subjected to 26-55 GPa, 1650-2700K characterize the subsolidus mineralogy of MORB in upper part of the lower mantle. The experimental conditions and the corresponding mineralogical assemblage are presented in Table 6.3. Figure 6.7 displays a characteristic XRD spectrum recorded *in situ* at 42.1 GPa, 2200 K. At these (P, T) conditions, all diffraction lines are successfully assigned to six crystalline phases; namely neon (space group,  $Fm3m$ ), stishovite ( $P4_2/mnm$ ), an orthorhombic ( $Pbnm$ ) perovskite, a cubic ( $Pm3m$ ) perovskite, a calcium ferrite ( $Pnma$ ) structured phase, and an hexagonal ( $P6_3/m$ ) phase. We relate the orthorhombic and cubic perovskites to the Mg-rich perovskite (Mg-pv) and Ca-rich perovskite (Ca-pv), respectively. The calcium ferrite phase (Cf) is ascribed to an Al-bearing phase (stoichiometric formula  $[\text{Na,Ca,Mg,Fe}]_1 [\text{Al,Si,Fe,Mg}]_2\text{O}_4$ ) previously synthesized in several high-pressure experiments in basaltic composition (Kesson *et al.*, 1994; Hirose *et al.*, 1999; Funamori *et al.*, 2000; Ono *et al.*, 2001). The hexagonal phase has a similar structure as the new aluminum-rich phase (NAL, stoichiometric formula  $[\text{K,Na,Ca}]_1 [\text{Mg,Fe}]_2 [\text{Si,Al,Fe}]_6\text{O}_{12}$ ) reported by Akaogi *et al.* (1999), Miyajima *et al.* (1999, 2001) and Miura *et al.* (2000). Although the diffraction lines of the NAL phase were closed to that of the Cf phase, we were able to clearly recognize the NAL phase by its characteristic (100) and (110) lines at low angles (Figure 6.7). Majorite was never observed, even at the lowest pressure investigated in the present study. Hence, the present high temperature data points show that the majorite to perovskite transformation was already completed at 26.0 GPa, 1850 K. This agrees with the results of

**Table 6.3**

<b>P (GPa)</b>	<b>T (K)</b>	<b>Phases present, unit cell volumes (<math>\text{\AA}^3</math>) and phase proportion (wt%)</b>				
<b>Sample HB</b>		<b>Mg-pv</b>	<b>Ca-pv</b>	<b>St</b>	<b>Cf</b>	<b>NAL</b>
26.0 <sup>b</sup>	1850	-	-	44.31 (0.03)	-	-
35.0 <sup>b</sup>	2000	-	-	43.39 (0.01)	-	-
32.4 <sup>b</sup>	2100	154.09 (0.06) 39.4%	42.60 (0.01) 22.3%	43.77 (0.02) 21.2%	225.22 (0.07) 10.2%	164.99 (0.08) 6.8%
32.5 <sup>b</sup>	2150	-	-	43.81 (0.02)	-	-
35.7 <sup>b</sup>	2200	-	-	43.49 (0.02)	-	-
39.3 <sup>b</sup>	2300	-	-	43.19 (0.02)	-	-
39.4 <sup>b</sup>	2400	-	-	43.27 (0.02)	-	-
36.7 <sup>b</sup>	2500	-	-	43.67 (0.03)	-	-
26.5 <sup>a</sup>	300	- 41.6%	- 20.1%	42.71 (0.01) 16.9%	- 11.7%	- 9.6%
<b>Sample JORBA</b>		<b>Mg-pv</b>	<b>Ca-pv</b>	<b>St</b>	<b>Cf</b>	<b>NAL</b>
27.9 <sup>b</sup>	1650	-	-	43.89 (0.01)	-	-
30.2 <sup>b</sup>	1750	-	-	43.72 (0.01)	-	-
29.7 <sup>b</sup>	1950	-	-	43.95 (0.01)	-	-
31.0 <sup>b</sup>	2050	154.33 (0.05) 38.1%	42.21 (0.01) 26.3%	43.89 (0.01) 23.3%	225.08 (0.09) 8.5%	164.90 (0.04) 3.7%
32.1 <sup>b</sup>	2200	-	-	43.91 (0.02)	-	-
32.6 <sup>b</sup>	2350	-	-	43.99 (0.02)	-	-
23.7 <sup>b</sup>	300	- 39.8%	- 23.7%	43.50 (0.01) 22.3%	- 9.7%	- 4.5%
<b>Sample MOMO</b>		<b>Mg-pv</b>	<b>Ca-pv</b>	<b>St</b>	<b>Cf</b>	<b>NAL</b>
26.6 <sup>b</sup>	2000	-	-	44.37 (0.01)	-	-
30.0 <sup>b</sup>	2050	155.19 (0.03) 51.4%	42.59 (0.005) 18.4%	44.01 (0.01) 17.6%	225.22 (0.10) 7.2%	165.48 (0.28) 5.3%
25.9 <sup>b</sup>	2250	-	-	44.72 (0.01)	-	-
29.1 <sup>b</sup>	2300	-	-	44.37 (0.01)	-	-
25.8 <sup>b</sup>	300	- 48.6%	- 19.0%	43.49 (0.01) 14.3%	- 9.9%	- 8.2%
10 <sup>4</sup>	300	167.66 (0.09)	-	46.60 (0.02)	237.28 (0.22)	182.32 (0.10)
<b>Sample MORBACK</b>		<b>Mg-pv</b>	<b>Ca-pv</b>	<b>St</b>	<b>Cf</b>	<b>NAL</b>
40.1 <sup>b</sup>	1750	- 43.6%	- 24.9%	42.68 (0.01) 18.3%	- 9.8%	- 3.4%
41.0 <sup>b</sup>	1950	- 45.1%	- 22.9%	42.73 (0.01) 18.1%	- 11.4%	- 2.5%

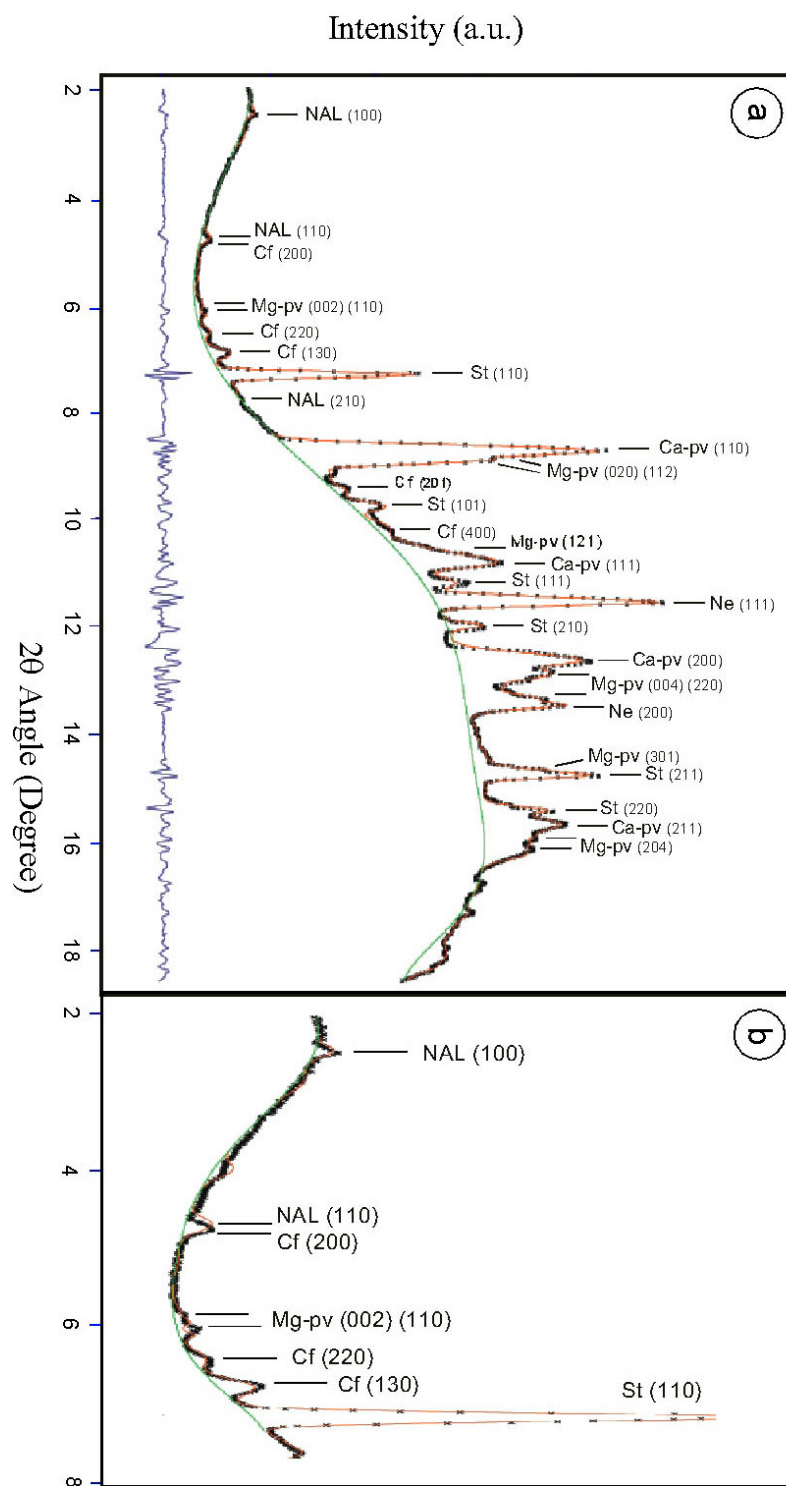
41.6 <sup>b</sup>	2100	152.48 (0.06) 43.8%	41.15 (0.01) 23.8%	42.79 (0.01) 18.1%	218.28 (0.14) 11.5%	162.27 (0.03) 2.8%
42.8 <sup>b</sup>	2200	- 48.2%	- 23.7%	42.75 (0.01) 16.7%	- 7.8%	- 3.6%
43.5 <sup>b</sup>	2300	- 45.9%	- 22.6%	42.76 (0.01) 14.6%	- 14.2%	- 2.9%
43.5 <sup>b</sup>	2500	- 47.0%	- 24.8%	42.92 (0.01) 20.3%	- 4.8%	- 3.2%
32.6 <sup>a</sup>	300	- 45.5%	- 22.1%	42.35 (0.01) 17.7%	- 9.4%	- 4.4%
10 <sup>4</sup>	300	167.25 (0.04)	-	46.68 (0.01)	241.05 (0.10)	181.50 (0.07)

Sample LCC		Mg-pv	Ca-pv	St	Cf	NAL
41.7 <sup>b</sup>	1800	-	-	42.55 (0.01)	-	-
40.9 <sup>b</sup>	2000	-	-	42.78 (0.02)	-	-
38.9 <sup>b</sup>	2050	152.66 (0.03) 39.2%	41.42 (0.01) 24.6%	43.02 (0.02) 20.6%	221.35 (0.06) 10.6%	162.37 (0.03) 4.9%
40.3 <sup>b</sup>	2100	-	-	42.92 (0.01)	-	-
42.1 <sup>b</sup>	2200	-	-	42.81 (0.02)	-	-
47.7 <sup>b</sup>	2300	-	-	42.34 (0.01)	-	-
46.4 <sup>b</sup>	2500	-	-	42.63 (0.01)	-	-
50.2 <sup>b</sup>	2650	-	-	42.38 (0.02)	-	-
35.4 <sup>a</sup>	300	- 41.3%	- 20.6%	42.14 (0.02) 21.3%	- 10.2%	- 6.4%

Sample MARINA		Mg-pv	Ca-pv	St	Cf
49.6 <sup>b</sup>	2050	149.94 49.1%	39.15 27.3%	41.98 (0.02) 16.2%	217.17 7.4%
53.0 <sup>b</sup>	2200	-	-	41.79 (0.02)	-
54.2 <sup>b</sup>	2250	-	-	41.71 (0.01)	-
54.8 <sup>b</sup>	2300	-	-	41.69 (0.02)	-
54.1 <sup>b</sup>	2500	-	-	41.90 (0.02)	-
55.5 <sup>b</sup>	2700	-	-	41.92 (0.01)	-
43.8 <sup>a</sup>	300	- 49.1%	- 24.3%	41.62 (0.01) 15.5%	- 11.1%
10 <sup>4</sup>	300	166.69 (0.23)	-	47.29 (0.02)	239.91 (0.25)

**Table 6.3** – Experimental conditions and result.

Pressures were determined (a) from the equation of state of neon (Hemley et al., 1989), and (b) from the high-temperature equation of state of stishovite (Liu et al., 1999). Temperature was measured by spectroradiometry (see Section 6.2.2). The unit cell volumes ( $\text{\AA}^3$ ) and proportions (wt%) reported for each phase were obtained by Rietveld refinement of the XRD spectra. Abbreviations are Mg-perovskite: Mg-pv, Ca-perovskite: Ca-pv, stishovite: St, calcium ferrite type phase: Cf and new aluminous phase: NAL.

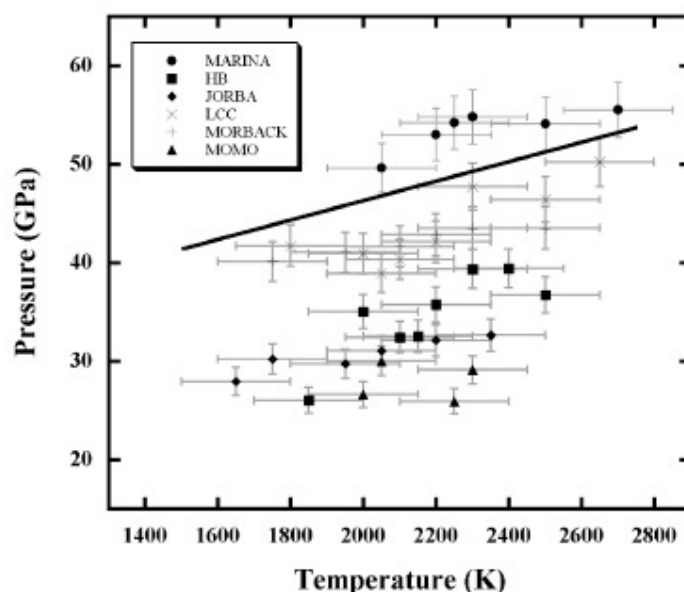


**Figure 6.7** – a) X-ray diffraction pattern of transformed MORB at 42.1 GPa, 2200 K (sample LCC). Squares represent data and solid lines represent the background and profile refinements. Residual difference between observations and fit is shown below the spectrum. b) Close view at low angles. Abbreviations are as listed in Table 2. Diffraction lines of Mg-pv, Ca-pv, St, Cf and NAL are labelled.

Hirose *et al.* (1999), and brackets more tightly the reaction between 25 and 26 GPa, for a typical MORB composition.

Diffraction spectra recorded on three samples (samples MORBACK, MOMO and MARINA) after decompression, reveal that all phases, but Ca-pv, are quenchable (Table 6.3). The unit cell volume of Mg-pv  $V_0 = 166.69\text{--}167.66 \text{ \AA}^3$  is closed to those reported Kesson *et al.* (1994) for Al-rich Mg-pv ( $V_0 = 166.9 \text{ \AA}^3$ ). The  $V_0$  values for Cf and NAL phases,  $V_0 = 237.28\text{--}241.05 \text{ \AA}^3$  and  $V_0 = 181.50\text{--}182.32 \text{ \AA}^3$  respectively, are comparable to those measured on the same Al-phases synthesized in MORB composition (Kesson *et al.*, 1994; Miyajima *et al.*, 2001; Guignot & Andrault, 2004).

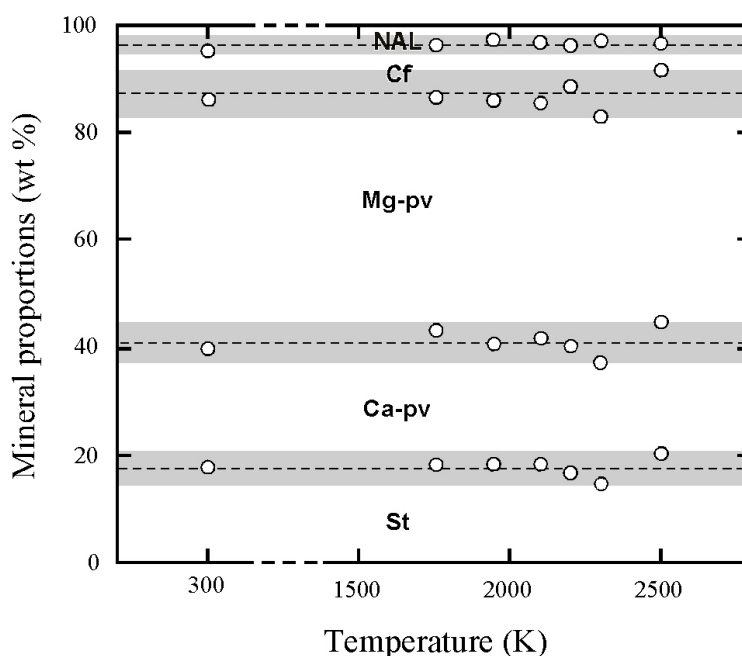
The mineralogical assemblage of Mg-rich, Ca-rich perovskites, stishovite and two Al-rich phases has been observed in all our runs, except in the highest pressure ones (sample MARINA), for which the diffraction lines of the NAL phase were not present. The absence of the NAL phase has been subsequently confirmed by TEM observations on the recovered sample (Ricolleau *et al.*, in prep.). Thus, the major change in mineralogy is the disappearance of the NAL phase between 45 and 50 GPa. Assuming a straight line for this transition boundary between 1650 K and 2700 K, we calculated a positive P-T slope of  $+0.008 (\pm 0.006) \text{ GPa.K}^{-1}$  (Figure 6.8). All other phases are stable up to the highest (P,T) conditions investigated in the present study.



**Figure 6.8** – P-T conditions of experiments and position of the NAL-out reaction.

Error bars correspond to pressure and temperature uncertainties as discussed in Section 6.2.2. A positive P-T slope of  $+0.008 (\pm 0.006) \text{ GPa.K}^{-1}$  is calculated for the NAL-out reaction.

The relative amount (wt%) of the above mentioned phases, as a function of depth, was determined from refinement of the 300K diffraction spectra, and are listed in Table 6.3. To investigate the effect of temperature on mineral abundance, a series of diffraction spectra in the 1750-2500 K temperature range were refined (sample MORBACK, Table 6.3). The calculated phase proportions (Figure 6.9) do not show any systematic and significant deviation from those measured at 300 K. This indicates that mineral abundances in MORB at subsolidus conditions do not change significantly with temperature, and that the standard error on mineral proportion is lower than 6% of the mean value, except on Cf abundance for which it reaches 11%.



**Figure 6.9** – Phase proportion refinement of XRD spectra acquired on sample MORBACK at various P-T conditions (see Table 6.3). Phase abbreviations are as listed in Table 6.3. The mineral abundances calculated from high temperature spectra in the range 1750 – 2500K are comparable to those refined at 300 K within an error of  $\pm 6\%$  (grey area).

Figure 6.10 displays the mineral proportions obtained as a function of depth in the present study. Mg-rich perovskite is the dominant phase through the lower mantle (38.1 – 51.4 wt%), followed by Ca-rich perovskite (18.4 – 27.3 wt%) and stishovite (14.3 – 23.3 wt%). The two Al-rich phases occur in lower amounts (7.4 – 21.3 wt%); and when present, the NAL phase (0 – 9.6 wt%) is always less abundant than the Cf phase (4.8 – 14.2 wt%). Despite small discrepancies on the amount of stishovite and Mg-rich perovskite, this phase diagram is in good agreement with those previously proposed at shallower depth (Irifune *et*

*al.*, 1986; Irifune & Ringwood, 1993; Hirose *et al.*, 1999; Ono *et al.*, 2001). It is also consistent with a recent thermodynamic calculation of MORB phase diagram (Ricard *et al.*, in press), which predicted an assemblage of 44 wt% Al-bearing Mg-perovskite, 28 wt% Ca-perovskite, 14 wt% stishovite and 14 wt% of an Al-rich phase, at lower mantle conditions.

#### – Al-host phases in MORB

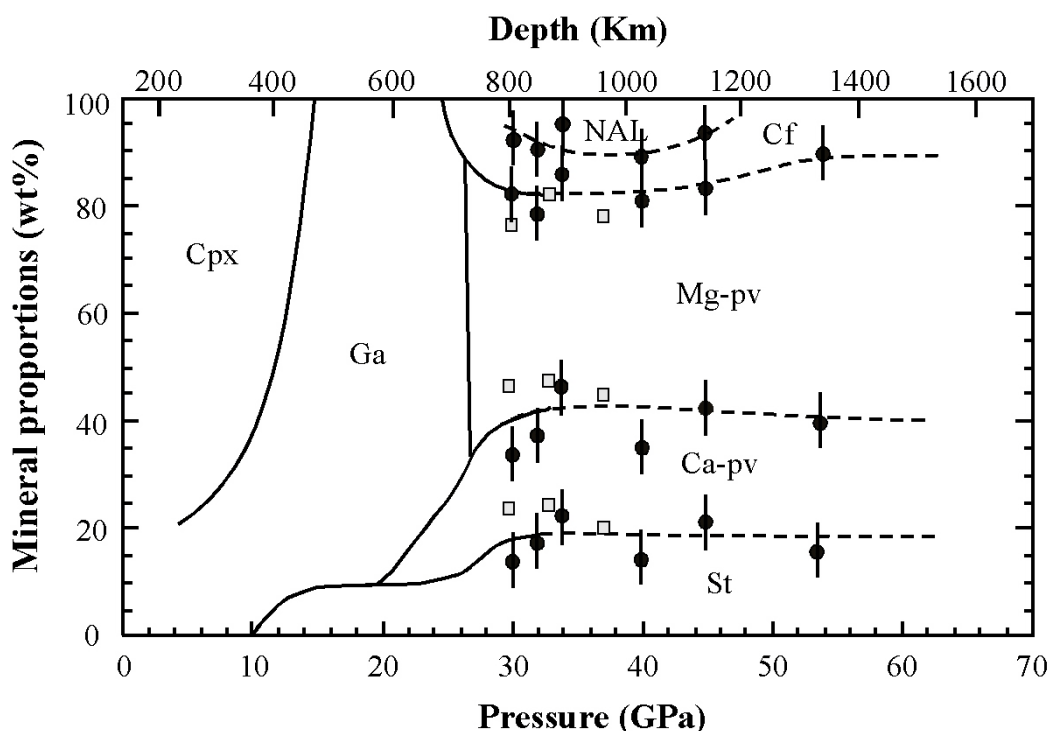
The Al-host phases relations in subducted MORBs are examined from the present experimental results and previous works in basaltic composition (Irifune & Ringwood, 1993; Kesson *et al.*, 1994; Hirose *et al.*, 1999; Wang & Takahashi, 1999; Hirose & Fei, 2002). After the complete breakdown of majorite, an assemblage of Mg-pv, Ca-pv and St crystallizes, in addition to one or more Al-phases whose nature depends on the bulk rock chemistry. In transformed of natural MORB, in which the (Na,K)<sub>2</sub>O content is moderate, both Cf and NAL are stable in the 26-45 GPa pressure range. These Al-phases are the main depositary for alkali elements; in particular Cf is reported to incorporate Na, while NAL hosts K (*e.g.* Guignot & Andraut, 2004 and references therein). Although the coexistence of Cf and NAL was not clearly established by Ono *et al.* (2001) in their MORB assemblage between 30 and 37 GPa, it has been definitely observed by Hirose & Fei (2002) at 27 GPa 2473 K, as well as in our experiments at pressure lower than 45 GPa. The absence of hollandite ([K,Na]AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) in our experiments, is supported by the results of Wang & Takahashi (1999) that hollandite appears only at high K<sub>2</sub>O content in the starting material. The stability of the CAS phase (CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>; Irifune *et al.*, 1994; Gautron *et al.*, 1997) in MORB composition seems limited to temperatures closed to the solidus (Wang & Takahashi, 1999; Hirose & Fei, 2002). Hence, CAS could not be observed in the present study, since the temperature did not get closer than 300 K to the solidus at a given pressure.

At pressure higher than 45 GPa, the NAL phase vanishes, and Cf is the only aluminous mineral left, at least up to 100 GPa (Kesson *et al.*, 1994; Ricolleau *et al.*, in prep.).

Both NAL and Cf phases have wide compositional variations, resulting from complex solid solutions. The hexagonal NAL phase is actually a polytype of orthorhombic Cf-type end-members (Akaogi *et al.*, 1999; Guignot & Andraut, 2004), and is preferred to Cf structure for the incorporation of cations with contrasted ionic radii (Miura *et al.*, 2000). Therefore, the disappearance of NAL at high pressure could arise from an extended compositional stability field of the Cf-type end-members. For instance, such a phenomenon has been observed by Akaogi *et al.* (1999), along the join CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at pressure in



excess of 20 GPa. Moreover, this is consistent with the higher density of Cf relative to NAL at high pressure (Guignot & Andraut, 2004); so that increasing depths would preferentially stabilize Cf.



**Figure 6.10** – Mineral proportions (wt%) in MORB as a function of depth.

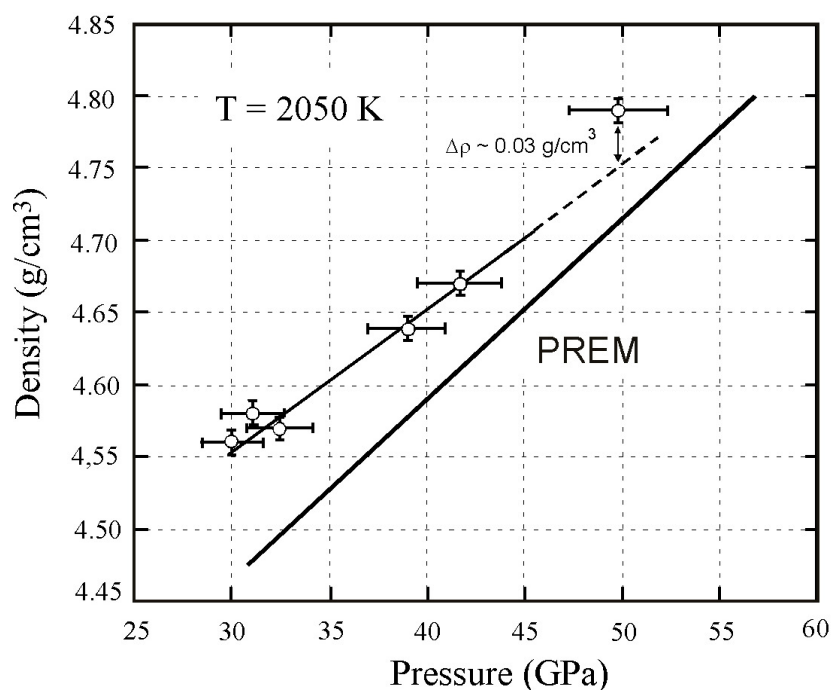
The solid circles represent the phase proportions estimated in this study from Rietveld refinement of the *in situ* XRD spectra at 2050 K. Previous estimates by Ono *et al.* (2001), Hirose *et al.* (1999) and Irifune and Ringwood (1993) are reported as squares, triangles and open circles, respectively. Mineral abundances at shallower depth region are taken from Irifune *et al.* (1986).

#### – Implications for slab density

The density evolution of MORB as a function of depth is discussed with particular emphasis on the effect of NAL disappearance. Density of high-pressure high-temperature assemblages were calculated from the unit-cell volumes and proportion of phases determined from the *in situ* XRD spectra (Table 6.3). In this way, volumes of minerals are independent of thermoelastic parameters. The chemical composition of Mg-pv, Ca-pv, St, Cf and NAL were taken from the microprobe analysis of run LO#34 of Hirose & Fei (2002). Changes in mineral composition with depth were not considered. MORB densities were calculated along the 2050K isotherm (Figure 6.11), which is the expected temperature of the geotherm at depths between 900 – 1500 km (Brown & Shankland, 1981). However, as subducted slabs are

substantially cooler than the surrounding mantle, these density estimates must be considered as minimum values within the slab. In the pressure range investigated, the density of MORB is always denser, of  $\sim 0.1$  to  $0.05 \text{ g/cm}^3$  (Figure 6.11), than the average density profile of mantle based on seismic observations (PREM, Dziewonski & Anderson, 1981). This is in agreement with the previous results of Hirose *et al.* (1999) and Ono *et al.* (2001) that once MORB transforms to "perovskite" lithology it becomes denser than the surrounding mantle, and can thus enter the lower mantle.

The density of the assemblage Mg-pv + Ca-pv + St + Cf + NAL defines a linear trend between 30 and 41.6 GPa (Figure 6.11). In spite of the uncertainties in our calculations, the density of the assemblage Mg-pv + Ca-pv + St + Cf at 49.6 GPa is significantly higher,  $\sim +0.03 \text{ g/cm}^3$ , than this linear trend (Figure 6.11). This indicates that the disappearance of the NAL phase above 41.6 GPa induces a slight increase in density of approximately 1%. This density differential is consistent with the lowest density of NAL at high pressure compared to the other minerals (Vanpeteghem *et al.*, 2003; Guignot & Andrault, 2004); so that the density of the assemblage increases when NAL is no more present.



**Figure 6.11** – Density profile of MORB in the lower mantle along the 2050 K isotherm calculated from our estimates of high-pressure high-temperature unit-cell volumes, and phase proportions. The average density profile of mantle based on seismic observations (PREM, Dziewonski and Anderson, 1981) is shown for comparison. The density of the mineral assemblage at 49.6 GPa is significantly higher ( $\sim +0.03 \text{ g/cm}^3$ ) than the linear trend defined by the lower pressure assemblages. This indicates a  $\sim 1\%$  density increase of MORB after the NAL disappearance.

The density rise related to the NAL disappearance is unlikely to affect the dynamics of subducted slabs since MORB's density is always higher than the average mantle (Figure 6.11). It would just increase the dragging effect of the oceanic crust. Numerous seismic reflectors and/or scatters have been detected at mid-mantle depths in the western Pacific subduction regions (Vinik *et al.*, 2001; Niu *et al.*, 2003). In particular, a ~1200 km depth discontinuity has been observed beneath the Kermadec-Fiji-Tonga zones and the Sunda arc (Vinik *et al.*, 2001). The disappearance of NAL is the only known phase transition at 1100-1300 km, either in peridotitic or basaltic compositions. As this transition will give rise to a density increase but also to substantial changes in elasticity of the assemblage, it may be related to some of these lower mantle seismic discontinuities.

### Acknowledgements

We are grateful to H. Bertrand for providing the natural MORB sample. We thank P. Grandjean and P. Capiez for the X-ray fluorescence and electron microprobe measurements of the starting material. This research was supported by the CNRS INSU french programme DyETI.

### 6.3 Conclusion

En associant la diffraction de rayons X *in situ* à la cellule à enclumes de diamant - chauffage laser, il est possible d'établir le diagramme de phase d'un assemblage pétrologique dans les conditions du manteau inférieur. Dans cette étude, les transformations de phase d'un basalte de ride médio-océanique, de 800 à 1400 km de profondeur, ont été déterminées. Au sommet du manteau inférieur, la Mg-pérovskite est la phase la plus abondante, suivie par la Ca-pérovskite et la stishovite. Deux phases alumineuses sont présentes en moindres proportions, la Ca-ferrite et la new aluminum-rich (NAL) phase. Le principal changement pétrologique est la disparition de la phase NAL à 1200 km approximativement, alors que toutes les autres phases restent stables jusqu'à 1400 km au moins. En associant ce diagramme de phase aux mesures de volumes V(P,T) et de chimie de chacune des phases, la densité de la croûte océanique en subduction a été calculée. De 800 à 1400 km, le profil de densité du MORB même à l'équilibre thermique est plus élevé que celui du manteau environnant, ce qui implique une flottabilité négative de la croûte océanique, favorable à sa descente dans le manteau inférieur. De plus, la disparition de la NAL conduit à un saut de densité de +1% qui pourrait être responsable de réflecteurs sismiques profonds, observés à ~1200 km dans les

zones de subduction péri-Pacifique. Ce calcul de densité a été réalisé à partir de la composition chimique des phases reportée dans la littérature. L'analyse des phases synthétisées dans cette étude par ATEM est en cours (thèse Angèle Ricolleau). Elle devrait apporter des informations supplémentaires sur le profil de densité mais aussi sur le partage des éléments alcalins entre la calcium ferrite et la NAL.

Pour déterminer le devenir de la lithosphère océanique en subduction, il est nécessaire d'évaluer sa flottabilité chimique et thermique par rapport au manteau inférieur pyrolitique. La flottabilité chimique de la lithosphère dépend de la densité des différentes lithologies qui la composent, *i.e.* manteau harzburgitique, croûte de composition basaltique et couverture sédimentaire, ainsi que de leurs proportions respectives. Le profil de densité des MORB sera complété par les résultats d'expériences à plus haute pression (thèse Angèle Ricolleau). De plus, nous avons entrepris une étude similaire sur une composition sédimentaire de GLOSS (GLOBAL Subducting Sediment, base de données GERM). Une série d'expériences préliminaires de CED–chauffage laser et diffraction X *in situ* a été réalisée sur la ligne ID 30 de l'ESRF en Février 2004; leur analyse est encore en cours (thèse Angèle Ricolleau). Les variations thermiques au sein de la plaque se manifestent par des changements intrinsèques de densité liés à l'expansion thermique des minéraux, et peuvent engendrer des changements de phase, ou des réactions minéralogiques. Les spectres de diffraction X *in situ* donnent accès à ces informations. De plus la faible température au cœur de la plaque plongeante peut maintenir des assemblages métastables. Ainsi une connaissance de la cinétique des réactions de déstabilisation de la majorite permettrait de préciser la flottabilité des plaques au sommet du manteau inférieur.

## Bibliographie

- Albarède, F., van der Hilst, R.D. (2002) Zoned mantle convection, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **360**, 2569-2592.
- Ahmed Zaïd, I., Madon, M. (1991) A high-pressure form of  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  as a possible host phase of aluminium in the lower mantle, *Nature*, **353**, 426-428.
- Ahmed-Zaïd I., Madon M. (1995) Electron microscopy of high-pressure phases synthesized from natural garnets in a diamond anvil cell: Implications for the mineralogy of the lower mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **129**, 233-247.
- Akaogi, M., Hamada, Y., Suzuki, T., Kobayashi, M., Okada, M. (1999) High pressure transitions in the system  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ : a new hexagonal aluminous phase with implication for the lower mantle, *Phys. Earth Planet. Int.*, **115**, 67-77.
- Allègre, C.J., Hofmann, A., O'Nions, K. (1996) The argon constraints on mantle structure, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 3555-3557.
- Anderson, D.L. (1980) Chemical stratification of the mantle, *J. Geophys. Res.*, **84**, 6297-6298.
- Andrault, D., Fiquet, G., Itie, J.P., Richet, P., Gillet, P., Haeusermann, D., Hanfland, M. (1998) Thermal pressure in the laser-heated diamond-anvil cell: an X-ray diffraction study, *Eur. J. Mineral.*, **10**, 931-940.
- Beck, P., Gillet, P., Gautron, L., Daniel, I., El Goresy, A. (2004) A new natural high-pressure (Na,Ca)-hexaluminosilicate  $[(\text{Ca}_x\text{Na}_{1-x})\text{Al}_{3+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{11}]$  in shocked Martian meteorites, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **219**, 1-12.
- Benedetti, L.R., Loubeyre, P. (2004) Temperature gradients, wavelength-dependent emissivity, and accuracy of high and very-high temperatures measured in the laser-heated diamond cell, *High Pressure Res.*, **24**, 423-445.
- Blichert-Toft, J., Frey, F.A., Albarède, F. (1999) Hf evidence for pelagic sediments in the source of Hawaiian basalts, *Science*, **285**, 879-882.
- Brown, J., Shankland, T. (1981) Thermodynamics parameters in the Earth as determined from seismic profiles, *Geoph. J. R. Astr. Soc.*, **66**, 579-596.
- Chauvel, C., Hemond, C. (2000) Melting of a complete section of recycled oceanic crust: trace element and Pb isotopic evidence from Iceland, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **1**, 1999GC000002.
- Chervin, J.C., Canny, B., Besson, J.M., Pruzan, J.M. (1995) A diamond anvil cell for IR microspectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**(3), 2595-2598.
- Christensen, U.R., Hofmann, A. W. (1994) Segregation of subducted oceanic crust in the convecting mantle, *J. Geophys. Res.*, **99**, 19867-19884.
- Collerson, K.D., Hapugoda, S., Kamber, B.S., Williams, Q. (2000) Rock from the mantle transition zone: majorite-bearing xenoliths from Malaitia, Southwest Pacific, *Science*, **288**, 1215-1223.
- Coltice, N., Ricard, Y. (1999) Geochemical observations and one layer mantle convection, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **174**, 125-137.
- Couzinet, B., Dahan, N., Hamel, G., Chervin, J.C. (2003) Optically monitored high-pressure gas loading apparatus for diamond anvil cells, *High Pressure Res.*, **23**, 409-415.

- Creager, K.C., Jordan, T.H. (1984) Slab penetration into the lower mantle, *J. Geophys. Res.*, **89**, 3031-3049.
- Davaille, A. (1999) Simultaneous generation of hotspots and superwells by convection in a heterogeneous planetary mantle, *Nature*, **402**, 756-760.
- Dziewonski, A., Anderson, D. (1981) Preliminary Reference Earth Model, *Phys. Earth Planet. Int.*, **25**, 297-356.
- Eiler, J.M., Farley, K.A., Valley, J.W., Hofmann, A.W., Stopler, E.M. (1996) Oxygen isotope constraints on the sources of Hawaiian volcanism, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **144**, 453-468.
- Funamori, N., Jeanloz, R., Miyajima, N., Fujino, K. (2000) Mineral assemblages of basalt in the lower mantle, *J. Geophys. Res.*, **105**(B11), 26037-26043.
- Fiquet, G., Andrault, D., Itié, J.P., Gillet, P., Richet, P. (1996) High-pressure and high-temperature X-ray diffraction study of periclase in a laser-heated diamond anvil cell, *Phys. Earth Planet. Int.*, **95**, 1-17.
- Fiquet, G., Andrault, D. (1999) Powder X-ray diffraction under extreme conditions of pressure and temperature, *J. Synchro. Rad.*, **6**, 81-86.
- Garnero, E. J., Helmberger, D.V. (1995) A very slow basal layer underlying large-scale low-velocity anomalies in the lower mantle beneath the Pacific: evidence from core phases, *Phys. Earth Planet. Int.*, **91**, 161-176.
- Gautron, L., Fitz Gerald J.D., Kesson, S.E., Eggleton, R.A., Irifune, T. (1997) Hexagonal Ba-ferrite: a good model for the crystal structure of a new high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ? *Phys. Earth Planet. Int.*, **102**, 223-229.
- Gillet, P., Chen, M., Dubrovinsky, L., El Goresy, A. (1998) Natural  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -hollandite in the shocked Sixiangkou meteorite, *Science*, **287**, 1633-1636.
- Gillet, P., Sautter, V., Harris, J., Reynard, B., Harte, B., Kunz, M. (2002) Raman spectroscopic study of garnet inclusions in diamonds from the mantle transition zone, *Am. Mineral.*, **87**, 312-317.
- Grand, S.P., van der Hilst, R.D., Widiyantoro, S. (1997) Global seismic tomography: a snapshot of convection in the Earth, *Geol. Soc. Am. Today*, **7**, 1-7.
- Green, D.H., Hibberson, W.O., Jaques, A.L. (1979) Petrogenesis of mid-ocean basalts, *In: Mc Elhinny, M.W. (Ed.), The Earth: its origin, structure and evolution*, Academic Press, London, pp.265-299.
- Guignot, N., Andrault, D. (2004) Equation of state of Na-K-Al host phases and implications for MORB density in the lower mantle, *Phys. Earth Planet. Int.*, **143-44**, 107-128.
- Haggerty, S.E., Sautter, V., Ultradeep greater than 300 kilometers ultramafic upper mantle xenoliths, *Science*, **248**, 993-996.
- Hammersley, A.P., Svensson, S.O., Hanfland, M., Fitch, A.N., Häusermann, D. (1996) Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan, *High Pressure Res.*, **14**, 235-248.
- Harris, J.W., Hutchinson, M.T., Huesthouse, M., Light, M., Harte, B. (1997) A new tetragonal silicate mineral occurring as inclusions in lower-mantle diamonds, *Nature*, **387**, 486-488.

- Hart, S.R., Zindler, A. (1986) In search of a bulk-Earth composition, *Chem. Geol.*, **57**, 247-267.
- Hauri, E.H. (1996) Major element variability in the Hawaiian mantle plume, *Nature*, **382**, 415-419.
- Heinz, D.L., Jeanloz, R. (1987) Temperature measurements in the laser-heated diamond cell. In: Manghnani, M.H., Syono, Y. (Eds), *High-Pressure Research in Mineral Physics*, AGU, Washington, D.C., pp 113-127.
- Hemley, R.J., Zha, C.S., Jephcoat, A.P. (1989) X-ray diffraction and equation of state of solid neon to 110 GPa, *Phys. Rev. B*, **39**, 1820-1827.
- Hirose, K., Fei, Y., Ma, Y., Mao, H.K. (1999) The fate of subducted basaltic crust in the Earth's lower mantle, *Nature*, **397**, 53-56.
- Hirose, K., Fei, Y. (2002) Subsolvus and melting phase relations of basaltic composition in the uppermost lower mantle, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 2099-2108.
- Hofmann, A.W. (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **90**, 297-314.
- Hofmann, A.W. (1997) Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism, *Nature*, **397**, 53-56.
- Irifune, T., Ringwood, A.E., Hibberson, W.O. (1986) The eclogite-garnetite transformation at high pressure and some geophysical implications, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **77**, 245-256.
- Irifune, T., Ringwood, A.E. (1987) Phase transformations in a harzburgite composition to 26 GPa: Implications for dynamical behavior of subducting slab, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **86**, 365-376.
- Irifune, T., Ringwood, A.E. (1993) Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600-800 km in the mantle, *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **117**, 101-110.
- Irifune, T., Ringwood, A.E., Hibberson, W.O. (1994) Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: an experimental study, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **126**, 351-368.
- Irifune, T. (1994) Absence of an aluminous phase in the upper part of the earth's lower mantle, *Nature*, **370**, 131-133.
- Kellogg, L.H., Hager, B.H., van der Hilst, R.D. (1999) Compositional stratification in the deep mantle, *Science*, **283**, 1881-1884.
- Kesson, S., Fitz Gerald, J.D., Shelley, J.M.G. (1994) Mineral chemistry and density of subducted basaltic crust at lower mantle pressures, *Nature*, **372**, 767-769.
- Kesson, S.E., Fitz Gerald, J.D., Shelley, J.M.G. (1998) Mineralogy and dynamics of a pyrolite lower mantle, *Nature*, **393**, 252-255.
- Klein, E., Langmuir, C. (1987) Global correlations of ocean ridge basalt chemistry with axial depth and crustal thickness, *J. Geophys. Res.*, **92(B8)**, 8089-8115.
- Kubo, T., Ohtani, E., Kondo, T., Kato, S., Urakawa, T., Suzuki, A., Kanbe, Y., Funakoshi, K., Utsumi, W., Kikegawa, T., Fujino, K. (2002) Mechanisms and kinetics of the post-spinel transformation in MgSiO<sub>4</sub>, *Phys. Earth Planet. Int.*, **129**, 153-171.

- Kubo, A., Akaogi, M. (2000) Post-spinel transitions in the system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  up to 28 GPa: phase relations of garnet, ilmenite and perovskite, *Phys. Earth Planet. Int.*, **121**, 85-102.
- Larson, A.C., Von Dreele, R.B. (1994) General structure analysis system. In: Los Alamos Manual Report 86, 748.
- Lassiter, J.C., Hauri, E.H. (1998) Osmium-isotope variations in Hawaiian lavas: evidence for recycled oceanic lithosphere in the Hawaiian plume, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **164**, 483-496.
- Liu, J. Zhang, J., Flesch, L., Li, B., Weidner, D.J., Liebermann, R.C. (1999) Thermal equation of state of stishovite, *Phys. Earth Planet. Int.*, **112**, 257-266.
- Mao, H.K., Xu, J., Bell, P.M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions, *J. Geophys. Res.*, **91**, 4763-4767.
- McDonough, W.F., Sun, S.S. (1995) The composition of the Earth, *Chem. Geol.*, **120**, 223-253.
- Miyajima, N., Fujino, K., Funamori, N., Kondo, T., Yagi, T. (1999) Garnet-perovskite transformation under conditions of the earth's lower mantle: an analytical transmission electron microscopy study, *Phys. Earth Planet. Int.*, **116**, 117-131.
- Miyajima, N., Yagi, T., Hirose, K., Kondo, T., Fujino, K., Miura, H. (2001) Potential host phase of aluminium and potassium in the Earth's lower mantle, *Am. Mineral.*, **86**, 740-746.
- Miura, H., Hamada, Y., Suzuki, T., Akaogi, M., Miyajima, N., Fujino, K. (2000) Crystal structure of the Al-rich new high-pressure form, *Am. Mineral.*, **85**, 1799-1803.
- Nishiyama, N., Yagi, T. (2003) Phase relation and mineral chemistry in pyrolite to 2200°C under the lower mantle pressures and implications for dynamics of mantle plumes, *J. Geophys. Res.*, **108**(B5), doi:10.1029/2002JB002216.
- Niu, F., Kawakatsu, H., Fukao, Y. (2003) Seismic evidence for a chemical heterogeneity in the midmantle: A strong and slightly dipping seismic reflector beneath the Mariana subduction zone, *J. Geophys. Res.*, **108** (B9), doi:10.1029/2002JB002384.
- Oguri K., Funamori, N., Uchida, T., Miyajima, T., Yagi, T., Fujino, K. (2000) Post-garnet transition in natural pyrope: a multi-anvil study based on in situ x-ray diffraction and transmission electron microscopy, *Phys. Earth. Planet. Int.*, **122**, 175-186.
- O'Neill, B., Jeanloz R. (1990) Experimental petrology of the lower mantle: a natural peridotite taken to 54 GPa, *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 1477-1480.
- Ono, S., Ito, E., Katsura, T. (2001) Mineralogy of subducted basaltic crust (MORB) from 25 to 37 GPa, and chemical heterogeneity of the lower mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **190**, 57-63.
- Poli, S., Schmidt, M.W. (2002) Petrology of subducted slabs, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **30**, 207-235.
- Ricard, Y., Richards, M., Lithgow-Bertelloni, C., Stunff, Y.L. (1993) A geodynamic model of mantle density heterogeneity, *J. Geophys. Res.*, **98**, 21895-21909.
- Ricard, Y., Mattern, E., Matas, J. (2005) Mineral physics in thermo-chemical mantle models. AGU monograph, in press.



Ricolleau *et al.*, in prep

- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65-71.
- Ringwood A.E., Irifune, T. (1988) Nature of the 650-km seismic discontinuity : Implications for mantle dynamics and differentiation, *Nature*, **331**, 131-136.
- Ringwood, A.E. (1991) Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2083-2110.
- Sekine, T., Irifune, T., Ringwood, A.E., Hibberson, W.O. (1986) High-pressure transformation of eclogite to garnetite in subducted oceanic crust, *Nature*, **319**, 584-586.
- Serghiou, G., Zerr, A., Chopelas, A., Boehler, R. (1998) The transition of pyrope to perovskite, *Phys. Chem. Min.*, **25**, 193-196.
- Shim, S.H., Duffy, T.S., Shen, G. (2000) The stability and P-V-T equation of state of  $\text{CaSiO}_3$  perovskite in the Earth's lower mantle, *J. Geophys. Res.*, **105(B11)**, 25955-25968.
- Shen, G., Lazor, P. (1995) Measurement of melting temperatures of some minerals under lower mantle conditions, *J. Geophys. Res.*, **100(B9)**, 17699-17713.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Nikogosian, I.K. (2000) Recycled oceanic crust observed in 'ghost plagioclase' within the source of Mauna Loa lavas, *Nature*, **404**, 986-989.
- van der Hilst, R.D., Widiyantoro, S., Engdahl, E.R. (1997) Evidence for deep mantle circulation from global tomography, *Nature*, **386**, 578-584.
- van der Hilst, R.D., Karason, H. (1999) Compositional heterogeneity in the bottom 1000 km of Earth's mantle : toward a hybrid convection model, *Science*, **283**, 1885-1888.
- van der Hilst, R.D. (2004) Changing views on Earth's deep mantle, *Science*, **306**, 817-818.
- Vanpeteghem, C.B., Ohtani, E., Litasov, K., Kondo, T., Watanuki, T., Isshiki, M., Takemura, K. (2003) The compressibility of hexagonal Al-rich NAL phase: similarities and differences with calcium ferrite-type (CF) phase with implications for the lower mantle, *Phys. Earth Planet. Int.*, **138**, 223-230.
- Vinnik, L.P., Breger, L., Romanowicz, B. (1998) Anisotropic structures at the base of the Earth's mantle, *Nature*, **393**, 564-567.
- Vinik, L., Kato, M., Kawakatsu, H. (2001) Search for seismic discontinuities in the lower mantle, *Geophys. J. Int.*, **147**, 41-56.
- von Huene, R., Scholl, D.W. (1991) Observations at convergent margins concerning sediment subduction, subduction erosion and the growth of continental crust, *Rev. Geophys.*, **29**, 279-316.
- Wang, W., Takahashi, E. (1999) Subsolidus and melting experiments of a K-rich basaltic composition to 27 GPa: implication for the behavior of potassium in the mantle, *Am. Mineral.*, **84**, 357-361.
- Weber, M. (1994) Lamellae in  $\text{D}''$ ? An alternative model for lower mantle anomalies, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 2531-2534.
- Wen, L., Anderson, D.L. (1995) The fate of slabs inferred from seismic tomography and 130 million years of subduction, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **133**, 185-198.

Wood, B.J. (2000) Phase transformations and partitioning relations in peridotite under lower mantle conditions, *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **174**, 341-354.



## Conclusion générale et perspectives



L'évolution d'une zone de subduction dépend des transformations pétrologiques dans la plaque plongeante et de leurs cinétiques. Au cours de cette thèse, plusieurs exemples illustrant cette relation ont été étudiés expérimentalement. Nous reprenons ici les principaux résultats de ce travail, en mettant l'accent sur les apports de la diffraction X *in situ* et de l'analyse nanoSIMS à l'étude d'échantillons de pétrologie expérimentale en conditions de haute pression et de haute température.

Le dispositif de CED – chauffage laser associé à la diffraction de rayons X (ligne ID30 et désormais ID27 de l'ESRF) s'est avéré un outil particulièrement bien adapté à la caractérisation d'assemblages multi-phases dans des conditions P-T contrôlées, similaires à celles de la subduction. Le raffinement Rietveld des spectres de diffraction X permet en effet une évaluation simultanée des phases cristallines de l'assemblage, de leurs paramètres de maille et proportions respectives. Cette technique autorise l'étude d'assemblages stables à HP-HT en s'affranchissant des effets de trempes: néoformation ou amorphisation de phases lors de la décompression. L'étude des transformations minéralogiques d'un MORB dans les conditions du manteau inférieur a montré que la Mg-pérovskite, la Ca-pérovskite et la stishovite sont les phases majoritaires de l'assemblage post-grenatite. De 800 km à 1150 km de profondeur, deux phases alumineuses sont présentes, la calcium ferrite et la new aluminum phase (NAL), et représentent 20% pds de l'assemblage. A 1200 km approximativement, la phase NAL disparaît alors que toutes les autres phases restent stables jusqu'à 1400 km au moins. En associant ce diagramme de phase aux mesures de volume et de chimie de chacune des phases, la densité de la croûte océanique dans les conditions P-T de la subduction a été calculée. De 800 à 1400 km de profondeur, la densité de la croûte océanique à l'équilibre thermique s'avère plus élevée que celle du manteau environnant.

Toutefois, pour déterminer le devenir des plaques jusqu'à la base du manteau inférieur, ce profil de densité sera complété par les résultats d'expériences à plus hautes pressions (thèse Angèle Ricolleau). De même, l'ensemble des lithologies de la lithosphère océanique, *i.e.*

sédiments et harzburgite, devront être intégrées en tenant compte de leurs proportions respectives et des contrastes de température dans la plaque plongeante.

L'analyse chimique des échantillons synthétisés en CED est limitée par la taille réduite des grains minéraux qui dépasse rarement le micromètre. La sonde ionique nano-Sims possède une résolution spatiale intrinsèque de 50 nm et permet une analyse quantitative des éléments jusqu'à de très faibles teneurs (quelques ppm). Cette technique apparaît donc adaptée à la mesure des éléments majeurs et traces des échantillons de CED, et serait complémentaire de la microscopie électronique en transmission. Le travail de développement que nous avons entrepris sur l'analyse nano-Sims a permis de définir les conditions d'acquisition de cartographies ioniques sur ces échantillons. Une procédure de calibration par standard interne est proposée pour traduire les cartographies ioniques en analyses élémentaires quantitatives. Elle devra cependant être validée par des travaux ultérieurs.

L'analyse nano-Sims ouvre de nombreuses perspectives pour l'étude pétrologique de la Terre profonde puisqu'elle permet potentiellement des mesures de solubilité et de coefficients de partage des éléments traces. Par exemple, les solubilités de l'aluminium et de l'hydrogène dans les minéraux du manteau inférieur pourraient être étudiées afin de déterminer leurs phases de stockage. Des données sur la solubilité des gaz rares et des éléments légers dans les alliages métalliques apporteraient des informations sur la composition du noyau terrestre, et le comportement de ces éléments lors de la différenciation de la Terre. La mesure des coefficients de partage des éléments traces entre les différentes phases du manteau et leur comportement lors de la fusion aideraient probablement à interpréter les signatures géochimiques du manteau, pour ne citer que quelques exemples. Ainsi, la mise en œuvre de l'analyse nano-Sims à des échantillons de CED devrait sans nul doute apporter des informations importantes pour améliorer notre connaissance de la Terre profonde.

Les cinétiques de réaction jouent un rôle crucial dans la dynamique d'un système géologique. La cinétique des transformations métamorphiques a été explorée expérimentalement par diffraction de rayons X résolue en temps, en associant la brillance du rayonnement synchrotron à une presse Paris-Edimbourg. L'analyse des données d'avancement de réaction par des modèles de nucléation-croissance donne accès aux mécanismes de la réaction et aux vitesses de transformation. Les lois cinétiques ainsi établies sont appliquées à des exemples naturels. Dans le cas de la transition polymorphique coesite-quartz, nous avons démontré que la cinétique globale est contrôlée par des processus de croissance aux surfaces

de grains. Les vitesses de transformation coésite ? quartz sont confrontées à la question de la préservation de coésite dans les roches métamorphiques, afin de contraindre l'exhumation des unités UHP. La rétro-morphose de la coésite est principalement contrôlée par le rôle de chambre de compression du minéral hôte, la cinétique n'étant le facteur limitant qu'à basse température, inférieure à 400°C.

La cinétique des réactions de dévolatilisation a également été abordée au travers de la déshydratation de l'antigorite. Dans des conditions de faible activité d'eau, cette réaction libère des fluides à une vitesse de  $3.10^{-6}$  à  $3.10^{-8} \text{ m}^3_{\text{fluide}}.\text{m}^{-3}_{\text{roche}}.\text{s}^{-1}$ . Ces taux de production de fluides sont susceptibles d'occasionner une augmentation de la pression de fluides et une hydrofracture de la matrice rocheuse qui pourrait expliquer la sismicité du plan inférieur des zones à doubles plans de Bénioff.

Pour une meilleure transposition des données cinétiques expérimentales à des exemples naturels, il apparaît nécessaire de quantifier l'influence de paramètres comme la présence de fluides, la microstructure des échantillons ou l'effet des contraintes, etc... C'est dans cette optique que nous projetons d'étudier l'influence de la teneur en OH sur la cinétique de la transition  $\alpha$ - $\beta$  de l'olivine. Un projet d'expérience a été soumis au synchrotron APS (Advanced Photon Source) dans le cadre de mon post-doctorat au Department of Geology (University of Illinois at Urbana-Champaign) sous la direction de Pr. J. Bass. Le but de cette étude est de déterminer à quel point les vitesses de transformation sont significativement influencées par la présence d'hydroxyles, et le cas échéant de quantifier ce processus. A l'aide de ces données cinétiques, il sera possible de calculer le champ de métastabilité de l'olivine  $\alpha$  dans une plaque en subduction, et ainsi tester si la transformation métastable de l'olivine  $\alpha$  vers son polymorphe de haute pression peut être responsable de la sismicité profonde.







## Evolution pétrologique des lithosphères en subduction : approche expérimentale *in situ* des transformations minéralogiques et de leurs cinétiques.

---

RESUME en français

L'évolution d'une zone de subduction est reliée aux transformations pétrologiques de la plaque plongeante et à leurs cinétiques. Plusieurs exemples illustrant cette relation ont été étudiés expérimentalement, à l'aide des techniques de HP-HT (presse large volume, cellule à enclumes de diamant chauffage laser) et de la diffraction de rayons X *in situ* source synchrotron. (i) La vitesse de transformation de la coésite vers son polymorphe de basse pression, le quartz, a été déterminée. Cette cinétique de rétro-morphose permet de discuter les modalités de préservation de la coésite lors de son retour vers la surface, et par là les processus tectoniques à l'origine de l'exhumation des roches de ultra-haute pression. L'utilisation du taux de rétro-morphose de coésites naturelles pour la modélisation des chemins P-T-t d'exhumation est discutée. (ii) La déstabilisation de l'antigorite (serpentine), dans des conditions de faible activité d'H<sub>2</sub>O, libère des fluides à une vitesse de  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$  m<sup>3</sup><sub>fluide</sub>·m<sup>-3</sup><sub>roche</sub>·s<sup>-1</sup>. Ces taux de production de fluides seraient susceptibles d'occasionner une augmentation de la pression de fluides et une hydrofracture de la matrice rocheuse. La déshydratation de l'antigorite pourrait ainsi expliquer la sismicité du plan inférieur des zones à doubles plans de Bénioff. (iii) L'assemblage minéralogique d'un basalte de ride médio-océanique (MORB) dans le manteau inférieur est constitué majoritairement de Mg-pérovskite, Ca-pérovskite et stishovite. De 800 à 1150 km de profondeur, deux phases alumineuses sont présentes, l'une de structure calcium ferrite et l'autre nommée "new aluminum phase" (NAL), et représentent 20% pds de l'assemblage. A ~1200 km, la phase NAL disparaît alors que toutes les autres phases restent stables jusqu'à 1400 km au moins. De 800 à 1400 km, la densité de la croûte océanique à l'équilibre thermique est plus élevée que celle du manteau environnant. En outre, la disparition de la NAL conduit à un saut de densité de +1% qui pourrait être responsable de réflecteurs sismiques profonds observés dans les zones de subduction péri-Pacifique. (iv) Enfin, des investigations sur l'analyse chimique à l'échelle sub-micronique d'échantillons de pétrologie expérimentale par sonde ionique nanoSIMS sont présentées.

---

### DISCIPLINE

Sciences de la Terre – Spécialité: Minéralogie - Pétrologie expérimentale

---

### MOTS-CLES

*Subduction, métamorphisme, coésite, antigorite, morb, diffraction de rayons X, sonde ionique nano-Sims.*

---

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Université Claude Bernard – Lyon1  
UFR de Sciences de la Terre  
Laboratoire de Sciences de la Terre – UMR5570  
Bât. 402 – Géode  
2 Rue Raphaël Dubois - 69622 Villeurbanne